THERMODYNAMISCHE UND KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM MoO_4^{2-}/H_2S IN VERDÜNNTER WÄSSRIGER LÖSUNG

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

Vorgelegt von

Diplom-Chemiker Klaus-Dietrich Johst
aus Brandenburg/Havel

Göttingen 1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0076

THERMODYNAMISCHE UND KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM MoO_4^{2-}/H_2S IN VERDÜNNTER WÄSSRIGER LÖSUNG

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

Vorgelegt von

Diplom-Chemiker Klaus-Dietrich Johst
aus Brandenburg/Havel

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Professor Dr. O. Glemser

Korreferent : Professor Dr. H.G. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 3.7.1974

Meiner Mutter zum Gedenken

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1972 bis März 1974 im Anorganisch-Chemischen Institut der Georg-August-Universität, Göttingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.O.Glemser, Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, danke ich für sein Interesse und die wohlwollende Unterstützung der Arbeit.

Herrn Dr.W.Rittner danke ich sehr herzlich für die wertvollen Anregungen und Diskussionen, vor allem aber für sein persönliches Interesse und seine Unterstützung, die er mir bei der Durchführung der Arbeit stets zuteil werden ließ.

Mein Dank gilt auch allen Kollegen und technischen Mitarbeitern des Instituts, die durch ihre Mithilfe und wertvollen Diskussionen zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Unterschiede zwischen kinetischen und thermodynamischen Untersuchungen	3
2.2	Untersuchungen von Komplexen in einem Stufengleichgewicht	4
2.2.1	Bestimmung von Stabilitätskonstanten	5
2.2.1.1	Definition der Stabilitätskonstanten	5
2.2.1.2	Einführung der durchschnittlichen Ligandenzahl $\bar{n}$	8
2.2.1.3	Bestimmung von Bildungsfunktion und Bildungskurve mittels der Definition eines Bildungsgrads α	9
2.2.1.4	Auswertung der Bildungskurve	11
2.2.2	Spektrophotometrische Untersuchung von Stufengleichgewichten	12
2.2.2.1	Bestimmung von Eichkurven	12
2.2.2.2	Verfahren der "korrespondierenden Lösungen"	14
2.2.3	Berechnung thermodynamischer Daten	15
2.3	Kinetische Untersuchungen	17
2.3.1	Reaktionsgeschwindigkeit (RG), RG-Konstante und Reaktionsordnung	17
2.3.2	Temperaturabhängigkeit der RG: Aktivierungsenergie	18
2.3.3	Aktivierungsenthalpie und -entropie	19

Seite

3. Experimenteller Teil 21

3.1 Spektrophotometrische Gleichgewichtsuntersuchungen am System MoO_4^{2-}/H_2S in verdünnter wäßriger Lösung 21

3.1.1 Allgemeines 21

3.1.1.1 Beschreibung des Systems 22

3.1.1.2 Auswahl des geeigneten Spektralbereichs 23

3.1.2 Experimentelles 23

3.1.2.1 Zusammensetzung und pH-Bereiche der Reaktionslösungen 23

3.1.2.2 Darstellung der Reaktionslösungen 25

3.1.2.3 Beobachtungen 26

3.1.2.4 Meßdauer 26

3.1.3 Durchführung der Untersuchungen 27

3.1.3.1 Bedeutung der eingestellten pH-Bereiche 27

3.1.3.2 Spektrale Daten des Systems 31

3.1.3.3 Beispiel einer Probenserie 32

3.1.3.4 Spektrenauswertung und Bandenzuordnung 36

3.1.3.5 Identifizierung der Thiospezies 36

3.1.3.6 Graphische Näherungsverfahren 38

3.1.3.7 Versuchsbedingungen der durchgeführten Meßreihen 39

3.1.4 Ergebnisse der Spektrenauswertung 40

3.1.4.1 Meßwerte 40

3.1.4.2 Einige Eichkurven des Systems MoO_4^{2-}/H_2S bei unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen und Versuchstemperaturen 54

Seite

3.1.4.3 Existenzbereiche der monomeren Thioanionen im Bereich 10^{-4}- und 10^{-3}-molarer Lösungen 61

3.1.4.4 Der Fall der vollständigen Systemumwandlung 65

3.1.4.5 Hinweise auf neuartige Verbindungen 67

3.2 Kinetische Untersuchungen am System MoO_4^{2-}/H_2S in verdünnter wäßriger Lösung mittels spektrophotometrischer Methoden 70

3.2.1 Allgemeines 70

3.2.1.1 Beschreibung des Systems 70

3.2.1.2 Auswahl des geeigneten Spektralbereichs 71

3.2.2 Experimentelles 71

3.2.2.1 Zusammensetzung und Darstellung der Reaktionslösungen 71

3.2.2.2 Beobachtungen und Meßdauer 72

3.2.3 Durchführung der Untersuchungen 72

3.2.3.1 Spektrale Daten, Bandenzuordnung und Spektrenauswertung 72

3.2.3.2 Versuchsbedingungen der Proben 72

3.2.4 Meßergebnisse 74

4. Auswertung der Versuchsergebnisse 87

4.1 Thermodynamische Betrachtung 87

4.1.1 10^{-4}-molare Lösungen
Als Beispiel die Serie $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m $MoO_4^{2-} + H_2S$ bei 30° C 87

4.1.1.1 Berechnung des Umwandlungsgrads 87

Seite

4.1.1.2 Graphische Ermittlung von ε^{288}_{Mono} und dem Umwandlungsgrad des MoO_3S^{2-}-Ions 91

4.1.1.3 Ermittlung der Bildungskurve 96

4.1.1.4 Ermittlung der Stabilitätskonstanten 108

4.1.1.5 Fehlergrenzen 110

4.1.1.6 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse 111

4.1.2 10^{-3}-molare Lösungen 122

4.1.2.1 Ermittlung der Bildungskurven 122

4.1.2.2 Bestimmung der Stabilitätskonstanten 130

4.1.2.3 Fehlergrenzen und Reproduzierbarkeit 131

4.1.3 Der Fall der unendlichen Verdünnung: Standardwerte 132

4.1.4 Berechnung thermodynamischer Daten 133

4.2 Kinetische Betrachtung 136

4.2.1 Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 139

4.2.1.1 Berechnung der Umwandlung in einzelne Thioanionen 139

4.2.1.2 RG-Konstanten einiger Teilreaktionen 142

4.2.2 Bestimmung von Aktivierungsenergien (A_E) für die Teilreaktionen 147

4.2.3 Aktivierungsparameter der Reaktion $MoO_2S_2^{2-} \rightleftharpoons MoOS_3^{2-}$ 150

5. Diskussion der Ergebnisse und Untersuchungsmethoden 151

5.1 Thermodynamik des Systems 151

5.2 Kinetik des Systems 155

Seite

5.3 Neuartige Mo-, S- und O-haltige Verbindungen 159

5.3.1 Hydrolysevorgänge der höheren Thioanionen. Mögliche Bildungsreaktionen von dimeren Zwischenprodukten 160

5.3.2 Hinweise auf die Existenz von dimeren Spezies, wie $Mo_2OS_5^{2-}$ oder $Mo_2OS_6^{2-}$ 162

5.3.2.1 UV - Messungen 162

5.3.2.2 Chemische Analyse 163

5.3.2.3 IR - Messungen 164

5.3.2.4 Folgerungen und Strukturvorschläge 166

5.4 Bedeutung des Systems 168

6. Zusammenfassung 169

7. Literatur 170

1. Einleitung

Die Untersuchung der Komplexbildung in Lösung stellt ein wichtiges Teilgebiet der modernen Koordinationschemie dar.
Die Kenntnis über Entstehung, Art und Stabilität von Komplexverbindungen - insbesondere in wäßriger Lösung - ist von großer theoretischer und praktischer Bedeutung, sowohl in der Biochemie als auch in der analytischen und technischen Chemie.

Komplexbildungsreaktionen können generell mit kinetischen und thermodynamischen Untersuchungsmethoden beobachtet werden.
In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionen der Oxo- und Thioanionen des Übergangsmetalls Molybdän der allgemeinen Form

$$MoO_{4-n}S_n^{2-}$$

mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung spektrophotometrisch untersucht.

Über Chalkogenometallate, zu denen auch die Thioanionen des Molybdäns zählen, liegt eine Fülle von Veröffentlichungen vor, die bis auf BERZELIUS (1826) zurückgeht. Einen ausführlichen Überblick über die vorliegenden Ergebnisse, wie Darstellung, physikalisch-chemische Charakterisierung und bindungstheoretische Zuordnung dieser Verbindungen, teilweise mit umfassenden Angaben der älteren Literatur, findet man bei A.MÜLLER et al.[1-6]. Erst in neuerer Zeit sind auch thermodynamische und kinetische Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse vorgenommen worden[2,6-14].

Anhand eines von J.BJERRUM[15] angegebenen Verfahrens zur Behandlung und Auswertung von Stufengleichgewichten können aus den spektralen Meßdaten der vorliegenden Untersuchungen Eichkurven und Angaben über die Existenzbereiche der Thioanionen des Molybdäns ermittelt werden. Die graphische Bestimmung der Bildungskurven des Systems MoO_4^{2-}/H_2S für verschiedene Konzentrationen der Reaktionspartner wird durchgeführt und für die einzelnen Thioanionen werden Stabilitätskonstanten angegeben.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Systems lassen sich thermodynamische Daten berechnen.

Kinetische Untersuchungen ermöglichen die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten einiger Teilreaktionen und Aussagen über die Reaktionsordnung des Gesamtvorgangs der Thioanionenbildung.

Für das $MoOS_3^{2-}$ - Ion lassen sich die Aktivierungsparameter angeben.

Aus spektrophotometrischen Untersuchungen ist erstmals auch auf das Vorliegen von neuartigen Mo-, S- und O- haltigen oligomeren Verbindungen im System MoO_4^{2-}/H_2S zu schließen. Für eine dimere Spezies werden mögliche Strukturen vorgeschlagen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Unterschiede zwischen kinetischen und thermodynamischen Untersuchungen

Als Ursache für den Ablauf chemischer Reaktionen, so auch bei der Bildung bzw. Zersetzung von Komplexen in wäßriger Lösung, wird vielfach die Triebkraft des betrachteten Systems genannt. Ausdrücke, wie "Triebkraft" oder "Affinität", stellen jedoch keine genügende Erklärung dar, denn sie vermögen Art, Umfang und Weg eines chemischen Vorgangs noch nicht als notwendige Folge aus den Eigenschaften der beteiligten Stoffe abzuleiten. Deshalb erfolgt die Beobachtung chemischer Vorgänge, also die "makroskopische Betrachtung der Reaktionen" mittels einer Vielzahl von Untersuchungsverfahren, die sich in kinetische- und Gleichgewichtsmethoden[16-19] einteilen lassen.

Kinetische Methoden

Kinetische Untersuchungen beschreiben den zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen. Zur Ableitung des Reaktionsmechanismus eines Vorgangs ermittelt man die Reaktionsordnung und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Kinetische Messungen sind nur möglich an Systemen, die nicht in einem inneren Gleichgewicht stehen. Es handelt sich um Vorgänge, die durch sinnvolle Variation einiger Parameter (z.B. Konzentration, Temperatur, Druck, Lichteinwirkung, Katalysatoren etc.) verursacht werden. Im Vergleich zur Gleichgewichtseinstelldauer des Systems ist die Untersuchungszeit kurz.

Gleichgewichtsmethoden

Bei thermodynamischen Untersuchungen stehen die betrachteten Systeme im inneren bzw. dynamischen Gleichgewicht. Die Hinreaktion ist gleich der Rückreaktion, d.h. die Triebkraft der Reaktion ist Null. Bei makroskopischer Betrachtungsweise sind keine Änderungen am System feststellbar. Alle durch äußere Einflüsse (Variation von Druck, Temperatur, Konzentration etc.) verursachten chemischen Reaktionen sind vollständig abgelaufen. Nur dann ist es möglich, quantitative

Angaben über Bildungs- bzw. Zersetzungskonstanten oder über Stabilität bzw. Instabilität von Verbindungen, hierbei insbesondere von Komplexen, zu ermitteln. Die Zeit ist keine Variable bei Gleichgewichtsbetrachtungen.

Chemische Reaktionssysteme können als vollständig beschrieben gelten, wenn Ergebnisse thermodynamischer und kinetischer Untersuchungen vorliegen.

2.2 Untersuchungen von Komplexen in einem Stufengleichgewicht

Die Untersuchung der Komplexbildung in Lösung[16] kann nach einer Vielzahl von Verfahren erfolgen, von denen bereits um die Jahrhundertwende einige entwickelt wurden. Die meisten wurden jedoch erst in neuerer Zeit erarbeitet, nachdem J.BJERRUM[15] der Untersuchungsmethodik neue Wege gewiesen hatte.
Die Aufgabenstellungen aller dieser Verfahren, die Konzentrationen oder Eigenschaften der beteiligten Partner messend erfassen[7,16,20], lauten übereinstimmend:

> Ermittlung der Komplexzusammensetzung und der Stabilitätskonstanten der einzelnen Spezies, Beschreibung der Existenzbereiche der betrachteten Komplexe in Abhängigkeit von Metallionen- und Ligandenkonzentrationen, von Lösungsmitteleinflüssen und Aciditätsverhältnissen.

Die Bestimmung der gesuchten Größen ist leicht durchführbar, wenn nur eine Komplexverbindung bei der Reaktion entsteht oder mehrere gebildete Spezies in hinreichend von einander getrennten Konzentrations- bzw. Aciditätsintervallen existieren. Meistens liegen jedoch mehrere Komplexe im Reaktionsgemisch nebeneinander vor.

Dies ist auch der Fall im untersuchten System MoO_4^{2-}/H_2S für die entstehenden Thioanionen der Form

$$MoO_{4-n}S_n^{2-} \qquad n = 0,\ldots,4$$

Zur Beschreibung derartiger Stufengleichgewichte läßt sich das BJERRUM - Verfahren heranziehen[21-27,7].

2.2.1 Bestimmung von Stabilitätskonstanten

Die Bestimmung der Bildungskonstanten einer in mehreren Stufen ablaufenden Reaktion ist die wichtigste Aufgabe bei Gleichgewichtsuntersuchungen. Die Theorie der Stufengleichgewichte, über deren Grundlagen bereits einige Zusammenfassungen[7,15-17,28,29] vorliegen, soll an dieser Stelle nochmals kurz beschrieben werden.

2.2.1.1 Definition der Stabilitätskonstanten

Zur Ableitung der Stabilität von Verbindungen wird das Massenwirkungsgesetz (MWG) angewendet. Betrachtet man die Bildung bzw. Dissoziation einer Komplexverbindung, so gelten die Beziehungen:

$$M + n\,A \rightleftharpoons M\,A_n \qquad (2.1)$$

$$M\,A_n \rightleftharpoons M + n\,A$$

M = Zentralatom oder -ion
A = Ligand

Wendet man das MWG auf diese Reaktionen an, so erhält man für die Konstante der Bildungsreaktion:

$$K = \frac{[M\,A_n]}{[M] \cdot [A]^n} \qquad (2.2)$$

und für die Konstante der Dissoziationsreaktion:

$$K' = \frac{1}{K} = \frac{[M] \cdot [A]^n}{[M\,A_n]} \qquad (2.3)$$

Die Gleichgewichtskonstanten K bzw. K' werden als Stabilitäts- bzw. Instabilitätskonstanten, auch Bildungs- bzw. Dissoziationskonstanten, bezeichnet.

Die Kenntnis ihrer Größe ermöglicht quantitative Aussagen über Bildungstendenz und Beständigkeit der betrachteten Verbindungen. Vielfach werden die Stabilitätskonstanten auch als pK - Werte angegeben.

(2.4) $\quad pK = -\log K$

Das MWG gilt in seiner klassischen Formulierung mit den Konzentrationen der Reaktionspartner nur für sehr verdünnte Lösungen. (Nähere Einzelheiten über den Gültigkeitsbereich des MWG siehe SCHLÄFER[16] und Lehrbücher der Physikalischen Chemie).

In analoger Weise können auch Stufengleichgewichte behandelt und deren Stabilitätskonstanten bestimmt werden.

Komplexverbindungen lassen sich einteilen in ein- und mehrkernige Typen. Es sollen nur mononukleare Komplexe besprochen werden. Wenn in einem Reaktionsgemisch mehrere Komplexverbindungen im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen und in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration nacheinander gebildet werden, so verwendet man zur Beschreibung der Stabilitätskonstanten der einzelnen Spezies die Brutto- bzw. individuellen Bildungskonstanten, je nachdem, ob der Gesamtvorgang oder einzelne Reaktionsschritte betrachtet werden. Ihre Symbolik ist in der Literatur nicht einheitlich.
Für die Bruttobildungskonstanten verwendet J.BJERRUM das Zeichen K und für die individuellen Konstanten der einzelnen Stufen k[7,15,16]. In neuerer Zeit wird für die Bruttobildungskonstanten meist ß verwendet und für die individuellen Konstanten K[17,19,28-30], um diese von den kinetischen Konstanten k der Reaktionsgeschwindigkeit zu unterscheiden.

Ein reversibel ablaufendes Stufengleichgewicht zwischen den Zentralatomen bzw. -ionen M und den Liganden A läßt sich für einkernige Komplexe wie in Gleichung (2.5) formulieren. Der Index n umfaßt dabei die Werte zwischen 1 und N, der maximalen Koordinationszahl von M.

$$
\begin{array}{lll}
M + A & \rightleftharpoons & M A \\
M A + A & \rightleftharpoons & M A_2 \\
\cdots\cdots \quad \cdots & & \cdots\cdots \\
M A_{n-1} + A & \rightleftharpoons & M A_n
\end{array}
\tag{2.5}
$$

Für die einzelnen Typen erhält man nach Gleichung (2.2) die Bruttobildungskonstanten

$$
\begin{array}{llll}
\beta_1 = \dfrac{[M A]}{[M] \cdot [A]} = \dfrac{c_{MA}}{c_M \, c_A} & & & (l \cdot Mol^{-1}) \\
\beta_2 = \dfrac{[M A_2]}{[M] \cdot [A]^2} = \dfrac{c_{MA_2}}{c_M \, c_A^{\,2}} & & & (l^2 \cdot Mol^{-2}) \\
\cdots \quad \cdots\cdots\cdots & & \cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots \\
\beta_n = \dfrac{[M A_n]}{[M] \cdot [A]^n} = \dfrac{c_{MA_n}}{c_M \, c_A^{\,n}} & & & (l^n \cdot Mol^{-n})
\end{array}
\tag{2.6}
$$

Aus Gleichung (2.3) folgen die entsprechenden Bruttodissoziationskonstanten.

Die Beschreibung der einzelnen Reaktionsstufen erfolgt durch die individuellen Bildungskonstanten:

$$
\begin{array}{llll}
K_1 = \dfrac{[M A]}{[M] \cdot [A]} = \dfrac{c_{MA}}{c_M \, c_A} & & & (l \cdot Mol^{-1}) \\
K_2 = \dfrac{[M A_2]}{[MA] \cdot [A]} = \dfrac{c_{MA_2}}{c_{MA} \, c_A} & & & (l \cdot Mol^{-1}) \\
\cdots \quad \cdots\cdots\cdots & & \cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots \\
K_n = \dfrac{[M A_n]}{[MA_{n-1}] \cdot [A]} = \dfrac{c_{MA_n}}{c_{MA_{n-1}} \, c_A} & & & (l \cdot Mol^{-1})
\end{array}
\tag{2.7}
$$

Zwischen den Brutto- und den individuellen Bildungskonstanten besteht die Beziehung:

$$
\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdots K_n = \prod_{n=1}^{N} K_n \tag{2.8}
$$

2.2.1.2 Einführung der durchschnittlichen Ligandenzahl $\bar{n}$

Zur Beschreibung der fortschreitenden Umwandlung im Reaktionssystem wird die von der Konzentration der gebildeten Komplexe abhängige Variable $\bar{n}$ eingeführt. Sie gibt die durchschnittliche Zahl der Liganden A an, die jedes einzelne in der Lösung vorhandene Zentralatom bzw. -ion M an sich gebunden hat. Die eingesetzte Ligandenkonzentration wird mit c_A, die nach vollständig abgelaufener Reaktion im Gleichgewicht vorhandene noch ungebundene (freie) Ligandenkonzentration mit [A] bezeichnet[7,15,16]. Die Konzentration der an M gebundenen Liganden ist dann:

$$(2.9) \qquad c_A - [A] = \sum_{n=1}^{N} n [M A_n]$$

Entsprechende Bezeichnungen werden für die Metall(ionen)konzentration gewählt, so daß auch dort die Gesamtkonzentration c_M gleich der Summe der freien und ungebundenen Anteile von M ist:

$$(2.10) \qquad c_M = [M] + \sum_{n=1}^{N} [M A_n]$$

Man erhält für die durchschnittliche Ligandenzahl $\bar{n}$, definiert als Bildungsgrad des Systems

$$\bar{n} = \frac{\text{Gesamtzahl der an M gebundenen Liganden A}}{\text{Gesamtzahl von M im System}}$$

$$= \frac{\text{Gesamtkonzentration von gebundenen Liganden}}{\text{Gesamtkonzentration von M im System}}$$

die Formulierung:

$$(2.11) \qquad \bar{n} = \frac{c_A - [A]}{c_M} = \frac{\sum_{n=1}^{N} n [M A_n]}{[M] + \sum_{n=1}^{N} [M A_n]}$$

Nach Auflösen der Summen und unter Verwendung der Gleichungen (2.6) und (2.8) ergibt sich:

$$\bar{n} = \frac{[MA] + 2[MA_2] + \ldots + N[MA_N]}{[M] + [MA] + [MA_2] + \ldots + [MA_N]}$$

$$(2.12) \qquad = \frac{\beta_1[A] + 2\beta_2[A]^2 + \ldots + N\beta_N[A]^N}{1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + \ldots + \beta_N[A]^N}$$

$$= \frac{K_1[A] + 2K_1K_2[A]^2 + \ldots + NK_1K_2..K_N[A]^N}{1 + K_1[A] + K_1K_2[A]^2 + \ldots + K_1K_2..K_N[A]^N}$$

Diese Gleichung, in der $\bar{n}$ als Funktion von [A] vorliegt, heißt Bildungsfunktion des Systems. Man kann die durchschnittliche Ligandenzahl $\bar{n}$ in Beziehung setzen zum negativen Logarithmus der freien Ligandenkonzentration [A] und erhält:

$$(2.13) \qquad \bar{n} = p[A] = -\log[A]$$

Die graphische Darstellung dieser Funktion wird als Bildungskurve des Systems bezeichnet.

2.2.1.3 Bestimmung von Bildungsfunktion und Bildungskurve mittels der Definition eines Bildungsgrads α

Die Gleichung (2.11) kann zur Berechnung von $\bar{n}$ herangezogen werden, wenn die Gesamtligandenkonzentration c_A sich von der freien Ligandenkonzentration [A] deutlich unterscheidet, d.h. der Ausdruck $c_A - [A]$ muß einen "wohldefinierten Wert" besitzen. Dies ist nicht gegeben, wenn bei hohem Überschuß an Ligand gearbeitet werden muß, um eine merkbare oder vollständige Komplexbildung zu erreichen. Dann ist die freie Ligandenkonzentration ungefähr gleich der gesamten eingesetzten Ligandenkonzentration, $[A] \approx c_A$, d.h. die durch fortschreitende Komplexbildung verbrauchte Ligandenmenge fällt bei der eingesetzten hohen Gesamtkonzentration kaum ins Gewicht.

Um bei solchen Gegebenheiten $\bar{n}$ trotzdem bestimmen zu können, muß man folgendermaßen vorgehen:

Es wird ein erweiterter Bildungsgrad des Systems definiert als

$$(2.14) \qquad \alpha = \frac{\bar{n}}{n} \qquad n = 1, \ldots, N$$

Dann gilt für den n-ten Komplex mit $c_{MA_n} = [MA_n]$

$$(2.15) \qquad \alpha_n = \frac{c_{MA_n}}{c_M} = \frac{\beta_n [A]^n}{1 + \sum_{n=1}^{N} \beta_n [A]^n}$$

mit den Randbedingungen:

$$(2.16) \qquad \sum_{n=0}^{N} \alpha_n = 1 \qquad \text{und} \qquad \sum_{n=1}^{N} n\alpha_n = \bar{n}$$

Man erhält aus Gleichung (2.15) durch Umformung und Differentiation nach [A] die Bestimmungsgleichung:

$$(2.17) \qquad \bar{n} = n - \frac{d \log \alpha_n}{d \log [A]} = n + \frac{d \log \alpha_n}{d\, p[A]}$$

In der Praxis geht man folgendermaßen vor:

Für einen der Komplexe MA_n wird in Abhängigkeit von $[A] \approx c_A$ die prozentuale Umwandlung bestimmt. Man trägt den Logarithmus des Bildungsgrads α_n gegen den negativen Logarithmus der freien Ligandenkonzentration, $p[A] = -\log [A]$, auf. Aus der Tangentensteigung dieser Kurve lassen sich Werte für $\bar{n}$ entnehmen. Die graphische Darstellung von $\bar{n}$ gegen $c_A \approx [A]$ ergibt näherungsweise die gesuchte Bildungskurve, jedoch erst die Auftragung von $\bar{n}$ gegen $p\, c_A$ nach Gleichung (2.13) ermöglicht eine zufriedenstellende Bestimmung von Stabilitätskonstanten.

2.2.1.4 Auswertung der Bildungskurve

Die Form der Bildungskurve erlaubt Aussagen über die Anzahl der vorliegenden Komplextypen und ihre Stabilitäts- oder Bildungskonstanten, wenn diese untereinander hinreichend verschieden sind. Es liegen ausführliche Berechnungen über die Auswertungsmöglichkeiten der Bildungskurven vor, auch unter Berücksichtigung von Mittelpunktssteigungen und mittleren Konstanten[16,17,29]. Für die einfachen Fälle mit N=2 und N=3 (N = maximale Koordinationszahl der zentralen Gruppe M) lassen sich exakte Rechnungen durchführen, die dann verallgemeinert werden können. Die gesuchten Bildungskonstanten müssen als Koeffizienten einer von N abhängigen Determinanten bestimmt werden. Für die Fälle N>3 ist das recht mühsam. Einfacher ist es, zunächst "vorläufige Bildungskonstanten" zu bestimmen (rechnerisch und graphisch) und diese sukzessive den "endgültigen Werten" anzunähern. In den allermeisten Fällen entnimmt man die gesuchten Bildungskonstanten einfach der ermittelten Bildungskurve. Dieses ist auch dann möglich, wenn die Unterschiede zwischen den Konstanten nicht so groß sind, daß die Bildungskurve eine charakteristische Wellenform sondern nur eine S-Form aufweist. Maximal sind 2N-1 Wendepunkte vorhanden[15-17,28,29].
Die vorläufigen individuellen Bildungskonstanten entnimmt man der Bildungskurve an den Stellen halbzahliger $\bar{n}$ - Werte, d.h. $\bar{n} = 1/2, 3/2, \ldots, N-1/2$.

Aus Gleichung (2.7) folgt für $\bar{n} = n - 1/2$ (an diesen Stellen enthält die Lösung in 1. Näherung gleiche Mengen Komplexe $M A_{n-1}$ und $M A_n$) :

$$(2.18) \qquad K_n = (1 / [A])_{\bar{n} = n - 1/2}$$

Bei Gültigkeit von $[A] \approx c_A$ gilt auch

$$(2.19) \qquad K_n = (1 / c_A)_{\bar{n} = n - 1/2}$$

2.2.2 Spektrophotometrische Untersuchung von Stufengleichgewichten

Aus den Gleichungen (2.11) bis (2.13) ergibt sich, daß die durchschnittliche Ligandenzahl $\bar{n}$ nur von der freien Ligandenkonzentration [A] abhängt. Das erlaubt die Ermittlung der gebundenen Ligandenkonzentration auf spektrophotometrischem Wege. Man untersucht Lösungen mit unterschiedlichen Metallionen- und Ligandenkonzentrationen.

2.2.2.1 Bestimmung von Eichkurven

Bei spektrophotometrischen Untersuchungen müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein:

a) Das LAMBERT-BEERsche Gesetz muß für alle auftretenden Komplexe einer Serie gelten:

$$(2.20) \qquad E = \log \frac{I_o}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \qquad \text{bzw.} \qquad \varepsilon = \frac{E}{c \cdot d}$$

Es gilt nur für streng monochromatisches Licht.
Die auftretenden Größen haben folgende Bedeutung:

E = gemessene Extinktion, Absorption
I_o = Intensität des eingestrahlten monochromatischen Lichtes
I = Intensität des Lichtes, nachdem es eine absorbierende Lösung der Konzentration c (gemessen in $Mol \cdot l^{-1}$) auf einer Strecke d (gemessen in cm) durchlaufen hat
ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

Die gemessene Gesamtextinktion ergibt sich als lineare Funktion durch Addition der Einzelextinktionen der vorliegenden Komplexspezies:

$$(2.21) \quad E = \sum_n E_n = \sum_n \varepsilon_n \cdot c_n \cdot d$$

$$= (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \ldots + \varepsilon_n c_n) \, d$$

$$= d \sum_{n=1}^{N} \varepsilon_n [M A_n]$$

b) Es dürfen keine Wechselwirkungen zwischen den absorbierenden Teilchen vorliegen. Dies ist erfüllt bei verdünnten Lösungen mit Konzentrationen, die etwa zwischen 10^{-2} bis 10^{-6} $(Mol \cdot l^{-1})$ liegen, je nach Elektrolytstärke ihrer Bestandteile.

c) Das MWG muß Gültigkeit besitzen.

d) Außer den verschiedenen Komplexspezies dürfen keine absorbierenden Bestandteile in der Lösung vorliegen, d.h. der Ligand A, die zentrale Gruppe M und andere Lösungszusätze (wie Neutralsalz etc.) dürfen im Untersuchungsbereich keine Absorptionen besitzen.

e) Es dürfen während des Reaktionsablaufs keine Moleküländerungen eintreten, wie beispielsweise Assoziation, Dissoziation etc.

Für eine Serie mit festgelegter Metallionenkonzentration c_M^I variiert man die Ligandenkonzentration c_A^I. Für bestimmte Wellenlängen λ , am besten an den Absorptionsmaxima der einzelnen Komplexe, bestimmt man die Extinktion und die Extinktionskoeffizienten nach Gleichung (2.20) und erhält sogenannte Eichkurven der Form:

$$(2.22) \quad E_\lambda = f' (c_A^I) \qquad \text{bzw.} \qquad \varepsilon_\lambda = f (c_A^I)$$

Aus den Eichkurven lassen sich zusätzlich Aussagen über die Existenzbereiche der Komplexe ableiten.

2.2.2.2 Verfahren der "korrespondierenden Lösungen"

Für Serien mit anderen Konzentrationen an Metallion bzw. Ligand c_M^{II} bzw. c_A^{II}, bestimmt man ebenfalls die Extinktionskoeffizienten und vergleicht diese mit der Eichkurve.

Für die Lösungen mit gleichen Extinktionskoeffizienten (sogenannte "korrespondierende Lösungen") erhält man die folgenden Bestimmungsgleichungen:

$$(2.23) \qquad \bar{n} = \frac{c_A^{I} - [A]}{c_M^{I}} = \frac{c_A^{II} - [A]}{c_M^{II}}$$

$$(2.24) \qquad \bar{n} = \frac{c_A^{I} - c_A^{II}}{c_M^{I} - c_M^{II}}$$

$$(2.25) \qquad [A] = \frac{c_M^{I}\, c_A^{II} - c_M^{II}\, c_A^{I}}{c_M^{I} - c_M^{II}}$$

Man berechnet $\bar{n}$ und [A] und erhält nach Gleichung (2.13) die Bildungskurve des untersuchten Stufengleichgewichts, aus der sich nach Abschnitt 2.2.1.4 die gesuchten Bildungskonstanten entnehmen lassen.

2.2.3 Berechnung thermodynamischer Daten

Thermodynamische Daten lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten bestimmen. Hat man die (Brutto-) Bildungskonstante K bzw. ß einer (stufenweise ablaufenden) Reaktion durch Gleichgewichtsuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen ermittelt, so lassen sich Werte für die Änderung der Enthalpie, der freien Enthalpie (heute meist als GIBBS - Energie bezeichnet) und der Entropie angeben. Zur Berechnung der Standardwerte dieser Größen, ΔH^o, ΔG^o und ΔS^o (bezogen auf 298° K und 1 Atm), verwendet man die bekannten Gleichungen:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \qquad (2.26)$$

$$\Delta G^o = - R T \ln K \qquad (2.27)$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o \qquad (2.28)$$

Meistens führt man die Untersuchungen von Komplexbildungsreaktionen bei hoher Ionenstärke aus, d.h. unter Zusatz eines Neutralsalzes, z.B. NaCl, $NaClO_4$ oder anderer indifferenter 1:1 - Elektrolyte. Die Konzentrationen der an der Komplexbildung beteiligten Partner hält man gering, so daß sich die Aktivitätskoeffizienten während der Reaktion praktisch nicht ändern, weil die einmal eingestellte ionale Konzentration des Systems nahezu konstant bleibt. Man erhält jedoch bei der Anwendung des MWG Gleichgewichtskonstanten K_c, die sich von den auf reines Wasser als Standardzustand bezogenen Werten für K durch einen Faktor f* unterscheiden. Dieser umfaßt die Aktivitätskoeffizienten f_i aller im Gleichgewicht vorliegenden Reaktionspartner.

$$K = \frac{f_{MA_n}}{f_M f_A^n} \cdot \frac{c_{MA_n}}{c_M c_A^n} = f^* K_c \qquad (2.29)$$

Analoges gilt für die Enthalpie ΔH_c, die freie Enthalpie ΔG_c und die Entropie ΔS_c, deren Standardzustand nunmehr die ionale Stärke der Reaktionslösung darstellt.

Die o.a. Standardwerte enthalten, meist nicht besonders hervorgehoben, die Angabe, daß alle an der Reaktion beteiligten Stoffe in der Konzentration 1 Mol/Liter gelöst vorliegen. Auch der pH-Wert ist gleich Null, d.h. die Konzentration bzw. "Aktivität" der Protonen ist gleich eins. Da bei biochemischen Reaktionen die Änderung der freien Energie vielfach für den physiologischen pH-Wert von 7 ermittelt wird, wählt man statt ΔG° die Bezeichnung $\Delta G'$ [31].

Es gelten für Reaktionen, die in ihren Konzentrationsverhältnissen und pH-Werten von den Standardzuständen abweichen, die Bestimmungsgleichungen:

$$(2.30) \qquad \Delta H_c' = \frac{R T^2}{dT} d \ln K_c$$

$$(2.31) \qquad \Delta G_c' = - R T \ln K_c$$

$$(2.32) \qquad \Delta S_c' = \frac{1}{T} (\Delta H_c' - \Delta G_c')$$

Erst die genaue Kenntnis der thermodynamischen Größen erlaubt quantitative Aussagen über Komplexbildungsvorgänge.

2.3 Kinetische Untersuchungen

Wenn ein Reaktionssystem von einem Zustand in einen anderen übergeht, läßt sich die zeitliche Abhängigkeit dieses Vorgangs durch kinetische Untersuchungen verfolgen. Zur Beschreibung dienen Begriffe wie Reaktionsgeschwindigkeit, -ordnung und -molekularität, Halbwertszeit, Aktivierungsenthalpie und -entropie. Einige von ihnen sollen zur besseren Beschreibung des Systems MoO_4^{2-}/H_2S bestimmt werden, weil thermodynamische Daten, insbesondere die freie Enthalpie ΔG, zwar angeben, ob ein Vorgang überhaupt möglich ist, aber nichts aussagen über seine Reaktionsgeschwindigkeit.
Es werden die grundlegenden Bestimmungsgleichungen im Anschluß aufgeführt. Nähere Einzelheiten sind in einschlägigen Lehrbüchern der physikalischen Chemie zu finden[18,32-34].

2.3.1 Reaktionsgeschwindigkeit (RG), RG-Konstante und Reaktionsordnung

Für ein in Gleichung (2.5) angegebenes Reaktionssystem lautet die Bruttogleichung:

$$M + n\,A \underset{\overleftarrow{k_r}}{\overset{\overrightarrow{k_r}}{\rightleftharpoons}} M\,A_n \qquad (2.33)$$

Für den speziellen Fall der Bildung von Thioanionen im System MoO_4^{2-}/H_2S geht Gleichung (2.33) über in:

$$MoO_4^{2-} + n\,H_2S \underset{\overleftarrow{k_r}}{\overset{\overrightarrow{k_r}}{\rightleftharpoons}} MoO_{4-n}S_n^{2-} + n\,H_2O \qquad (2.34)$$

Man erhält für die Reaktionsgeschwindigkeit die vereinfachte Beziehung:

$$v = k_r\,[H_2S]^a\,[MoO_{4-n}S_n^{2-}]^b\,, \qquad (2.35)$$

in der die zeitliche Änderung der H_2O-Konzentration aufgrund des hohen Überschusses (Untersuchung in wäßriger Lösung) vernachlässigt wird und die Molybdationen-Konzentration in der Summenformel $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ enthalten ist.
Es bedeuten in der Gleichung (2.35)

v = Reaktionsgeschwindigkeit
k_r = RG - Konstante
a, b = Konzentrationsexponenten, die die Reaktionsordnung der jeweiligen Komponente im Reaktionssystem angeben.
(Die Reaktionsordnung des Gesamtsystems, die sich als Summe dieser Exponenten ergibt, wird oft mit n bezeichnet[18,34], ist jedoch nicht identisch mit der hier verwendeten Koordinationszahl n in den Grenzen 1,..,N = 4, der maximalen Koordination von Mo)

Die Reaktionsordnung a oder b läßt sich bestimmen, indem Messungen bei hohem Überschuß an H_2S bzw. Metallationen durchgeführt werden, wobei es zu weiteren Vereinfachungen der Gleichung (2.35) kommt:

$$v = k_r' \, [Mo_{4-n}S_n^{2-}]^b \quad \text{mit} \quad k_r' = k_r [H_2S]^a$$

(2.36) bzw.

$$v = k_r'' \, [H_2S]^a \quad \text{mit} \quad k_r'' = k_r [Mo_{4-n}S_n^{2-}]^b$$

Prinzipiell kann die Bestimmung der Reaktionsordnung auch über die Ermittlung der Halbwertszeit erfolgen. Doch sei hier auf die Literatur verwiesen.

2.3.2 Temperaturabhängigkeit der RG; Aktivierungsenergie

Mit steigender Temperatur wächst die RG - Konstante im Wert meist erheblich an. Diese Abhängigkeit läßt sich in nicht allzu großen Temperaturintervallen durch eine von ARRHENIUS (1889) aufgestellte Formel wiedergeben:

$$(2.37a) \quad k_r = k_o \cdot e^{-A_E/RT}$$

bzw. in logarithmischer Schreibweise

$$(2.37b) \quad \ln k_r = \ln k_o - A_E / RT$$

Hierin stellt A_E die Aktivierungsenergie dar, die als ein Maß für die Reaktionshemmung, etwa in Form einer Potentialschwelle, bezeichnet werden kann. Der Wert von k_o läßt sich in der kinetischen Gastheorie als Stoßzahl oder Häufigkeitsfaktor denken, enthält aber auch sterische Faktoren der Reaktion. Bei Vorgängen unter 1000^o K ist die Veränderung von k_o neben dem Anstieg der Exponentialfunktion meist bedeutungslos und kann in 1. Näherung als konstant angesehen werden, so daß die ARRHENIUS-Gleichung eine gute Approximation der Temperaturabhängigkeit der RG darstellt.
Trägt man log k_r gegen 1/T in einem Diagramm auf, so läßt sich aus der Steigung der zu erwartenden Geraden die Aktivierungsenergie direkt entnehmen. (Umrechnungsfaktor für ln beachten!)

2.3.3 Aktivierungsenthalpie und -entropie

Nur eine sehr grobe Näherung stellt das oftmals angewandte Verfahren dar, die als Geradensteigung erhaltene Aktivierungsenergie der Aktivierungsenthalpie gleichzusetzen, denn es gilt, daß erst die Differenz der Aktivierungswärmen von Hin- und Rückreaktion die Reaktionsenthalpie ergibt:

$$(2.38) \quad \Delta H_{Rkt.} = \overrightarrow{A_E} - \overleftarrow{A_E}$$

Man kann die RG-Konstante der Rückreaktion mittels Gleichung (2.3) näherungsweise berechnen, wenn die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion gemessen wurde und die Gleichgewichtskonstante bekannt ist.

Unter Berücksichtigung der Theorie des aktivierten Komplexes erhält man für die RG-Konstante die Beziehung:

$$(2.39) \qquad k_r = (k_B T / h) K^{\neq}$$

Streng genommen ist $K^{\neq}$ keine Gleichgewichtskonstante, sondern ähnelt einer solchen nur. Der Faktor k_BT/h (mit k_B=BOLTZMANN-Konstante und h=PLANCKsches Wirkungsquantum) stellt einen Frequenzfaktor der Reaktion dar, der dem o.a. Faktor k_o entspricht.

Unter Verwendung der Gleichungen (2.26) bis (2.28) lassen sich Werte für die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\neq}$, die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}$ und die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\neq}$ errechnen.
Die Bestimmungsgleichungen lauten:

$$(2.40) \qquad \Delta G^{\neq} = - R T \ln K^{\neq}$$

$$= \Delta H^{\neq} - T \Delta S^{\neq}$$

$$= R T \ln \frac{k_B \cdot T}{h \cdot k_r}$$

Aus Gleichung (2.37a) entsteht unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.39) und (2.40):

$$(2.41) \qquad k_r = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G^{\neq} / R T}$$

$$= \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\neq}/RT}$$

3. Experimenteller Teil

3.1 Spektrophotometrische Gleichgewichtsuntersuchungen am System MoO_4^{2-}/H_2S in verdünnter wäßriger Lösung

3.1.1 Allgemeines

Werden die tetraedrischen Oxoanionen der Übergangsmetalle Molybdän, Rhenium, Vanadin und Wolfram in wäßriger Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Selenwasserstoff versetzt, so kommt es in Abhängigkeit von der zugesetzten Ligandenkonzentration im Reaktionsgemisch aufgrund des fortschreitenden Austauschs von Sauerstoffatomen gegen Chalkogenoatome zur sukzessiven Ausbildung der Thio- bzw. Selenometallate.

Es handelt sich bei diesen Reaktionen um Stufengleichgewichte [2,7,11,35-37], deren Untersuchung und Auswertung nach dem BJERRUM-Verfahren möglich ist[7,15,16]. Die fortschreitende Bildung und Umwandlung der Anionen kann spektrophotometrisch untersucht werden, da der Ligandenwechsel charakteristische "charge-transfer" - Übergänge hoher Extinktion verursacht und alle fraglichen Thio- und die meisten Selenoanionen in wäßriger Lösung bekannt sind[2,5,6,9].
Der Arbeitskreis um A.MÜLLER hat in den letzten Jahren erfolgreich die noch fehlenden Spezies in Substanz dargestellt oder untersucht und ihre Elektronenabsorptionsspektren theoretisch zugeordnet[1-6].

Erst in neuerer Zeit sind auch thermodynamische und kinetische Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse vorgenommen worden [2,6,14,35-37].

Dabei zeigte sich besonders das System MoO_4^{2-}/H_2S thermodynamischen Untersuchungen gegenüber zugänglich[7-9].

Weitere experimentelle Befunde können einer besseren Beschreibung und dem Verständnis der Bildungsreaktionen von Chalkogenometallaten dienen, insbesondere, da bereits weitere Systeme, wie z.B. MoO_4^{2-}/H_2Se untersucht werden[38].

3.1.1.1 Beschreibung des Systems

Die Reaktionen des Molybdat-Anions mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung, deren Bruttobildungsvorgang nach Gleichung (2.34) formuliert wird als

$$(3.1) \qquad MoO_4^{2-} + n\,H_2S \underset{\beta_n'}{\overset{\beta_n}{\rightleftharpoons}} MoO_{4-n}S_n^{2-} + n\,H_2O$$

führt zur Ausbildung eines Stufengleichgewichts, in dem die folgenden vier Thioanionen vorliegen:

(3.2) Monothiomolybdatanion

$$MoO_4^{2-} + H_2S \underset{K_1'}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} \underline{MoO_3S^{2-}} + H_2O$$

Dithiomolybdatanion

$$MoO_3S^{2-} + H_2S \underset{K_2'}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} \underline{MoO_2S_2^{2-}} + H_2O$$

Trithiomolybdatanion

$$MoO_2S_2^{2-} + H_2S \underset{K_3'}{\overset{K_3}{\rightleftharpoons}} \underline{MoO\,S_3^{2-}} + H_2O$$

Tetrathiomolybdatanion

$$MoO\,S_3^{2-} + H_2S \underset{K_4'}{\overset{K_4}{\rightleftharpoons}} \underline{Mo\,S_4^{2-}} + H_2O$$

Das Ziel der spektrophotometrischen Untersuchungen ist die Bestimmung der individuellen Bildungskonstanten $K_1,..,K_4$ und der Bruttobildungskonstanten $\beta_1,..,\beta_4$ der stufenweisen Komplexbildung der Thiomolybdatanionen.

3.1.1.2 Auswahl des geeigneten Spektralbereichs

Da alle Chalkogenoanionen der erwähnten Übergangsmetalle Absorptionsbanden mit relativ hohen Extinktionswerten im sichtbaren oder nahen UV-Bereich des Elektronenspektrums besitzen, ist ihr möglicher Konzentrationsbereich für spektrophotometrische Untersuchungen festgelegt[2,5-7,9].
Die Lösungen dürfen nur etwa 10^{-3} bis 10^{-4}-molar sein, damit die charakteristischen Absorptionsbanden besonders der höher chalkogenierten Spezies mit den gebräuchlichen Spektralphotometern noch meßbar sind. In diesem Konzentrationsbereich hat das LAMBERT-BEERsche Gesetz volle Gültigkeit für die vorliegenden absorbierenden Teilchen (vgl. Abschnitt 2.2.2.1).

Der für die Untersuchung und Charakterisierung der Thioanionen des Molybdäns ausgewählte Bereich des Elektronenspektrums liegt zwischen λ = 220 nm und λ = 700 nm, entsprechend rund 45.000 cm^{-1} bis 14.000 cm^{-1}. Unterhalb von λ = 270 nm tritt störend die in ihrer Extinktion schwer bestimmbare Polysulfidbande auf und oberhalb von λ = 550 nm haben die Chalkogenoanionen der Übergangsmetalle ganz allgemein keine Absorptionsbanden mehr[6,9]. Auch das Lösungsmittel und die Lösungszusätze, wie NaCl, NaOH, zeigen im gewählten Untersuchungsintervall keine Absorptionen.

3.1.2 Experimentelles

3.1.2.1 Zusammensetzung und pH-Bereiche der Reaktionslösungen

Der Konzentrationsbereich der untersuchten Lösungen war mit 10^{-3}- bis 10^{-4}-molarem Gehalt an Molybdat durch die Extinktionskoeffizienten der Thioanionen festgelegt. Als Neutralsalzzusatz in allen Meßreihen wurde Natriumchlorid mit einer Konzentration von c_{NaCl} = 0,1 ($Mol \cdot l^{-1}$) gewählt. Dieser Zusatz ist notwendig, damit bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten das MWG allein auf die Konzentrationen der vorliegenden Spezies angewendet werden kann, ohne daß ihre Ionenaktivitäten berücksichtigt werden müssen.

Die durch den Neutralsalzzusatz erzeugte hohe Ionenaktivität der Lösung wird durch die fortschreitende Bildung und Umwandlung von Oxo- und Thioanionen in Abhängigkeit von der Ligandenzugabe praktisch nicht geändert (vgl. Abschnitt 2.2.3).

Weiterhin wurde Natronlauge den Lösungen zugesetzt mit einer Konzentration von $c_{NaOH} = 10^{-3}$ (Mol·l^{-1}). Dadurch ließ sich der pH-Wert der Ausgangsprobelösungen (10^{-3}-m bis 10^{-4}-m MoO_4^{2-}, 10^{-1}-m NaCl, pH = 6,5) in den alkalischen Bereich verschieben und zeigte vor der Zugabe von Schwefelwasserstoff einen Wert von pH = 8,0 bis 8,5.

Zu den derart vorbereiteten Lösungen wurde der Ligand in Form von H_2S-Wasser zugesetzt, dessen Gehalt an Schwefelwasserstoff jodometrisch vor und während eines Probeserienansatzes bestimmt wurde.
Die molaren Verhältnisse der Reaktanten MoO_4^{2-} und H_2S lagen in den gewählten Konzentrationsbereichen zwischen 1:1 und etwa 1:100 (für 10^{-4}-m Reaktionslösungen) bzw. 1:20 (für 10^{-3}-m Reaktionslösungen). Die obere Grenze (ca. 1000-facher bzw. 100 - facher Überschuß an H_2S) stellt eine frisch bereitete gesättigte etwa 0,1-molare Lösung von Schwefelwasserstoff in Wasser dar.

Durch die Zugabe von H_2S wurde der pH-Wert der Probelösungen wieder in den neutralen Bereich verschoben mit pH = 7,5 bis 6,5. Nur in den Fällen sehr hohen H_2S-Überschusses wurde der pH-Wert auf 5,5 bis 5,0 abgesenkt, wobei dieser Wert dem einer gesättigten H_2S-Lösung unter den Versuchsbedingungen (Lösungszusätze ohne Molybdat) entsprach.

Auf die Verwendung von Pufferlösungen wurde verzichtet, da die meisten handelsüblichen Pufferlösungen für den Neutralbereich pH = 7,0 mit den eingesetzten Reaktanten reagieren.
Durch den Zusatz von geringen Mengen an NaOH wurden die Reaktionen quasi abgepuffert und das hauptsächliche pH-Intervall der Untersuchungen lag zwischen pH = 7,5 und 6,5.

3.1.2.2 Darstellung der Reaktionslösungen

Zur Durchführung der Untersuchungen wurden die folgenden Substanzen und die daraus hergestellten Stammlösungen verwendet:

2 -molare Natriumchloridlösung, hergestellt aus NaCl p.a. der Fa. MERCK

10^{-1}-molare Natronlauge, hergestellt aus NaOH p.a. oder Titrisol 0,1 N - NaOH der Fa. MERCK

10^{-2}-molare Molybdatlösung, hergestellt aus $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ p.a. der Fa. MERCK

10^{-1}-10^{-3}-molare Schwefelwasserstofflösungen, hergestellt aus frisch bereitetem gesättigten H_2S-Wasser. Durch etwa einstündiges Einleiten von H_2S-Gas aus einer Stahlbombe (Gehalt an H_2S 99-99,5 %) in aqua dest. entsteht bei Zimmertemperatur eine ungefähr 0,1-molare Lösung. Entsprechende Verdünnung führt zu Lösungen mit niedrigerem Gehalt an H_2S. Dieser wird jodometrisch vor dem Zusammengeben der Proben bestimmt.

Für die jodometrische Bestimmung des H_2S-Gehalts wurden benötigt:
Titrisol 0,1-N Jodlösung der Fa. MERCK
Titrisol 0,1-N Natriumthiosulfat der Fa. MERCK
Als Indikator lösliche Stärke p.a. der Fa. MERCK

Nähere Einzelheiten über die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehalts in wäßriger Lösung, über Meßgenauigkeit und Stabilität von wäßrigen H_2S-Lösungen findet man in Lehrbüchern der analytischen Chemie (siehe auch Literaturangabe 7 und 39).

Durch das Zusammengeben der Stammlösungen in wohldefinierter Weise und Auffüllen mit aqua bidest. erhält man die Probelösungen für die spektrophotometrischen Untersuchungen.

Die pH-Wert-Bestimmung erfolgte mittels Spezialindikatorpapieren der Fa.MERCK und wurde einige Male mit handelsüblichen pH-Meßgeräten überprüft.

Zur Einstellung der Versuchstemperaturen und ihrer Konstanthaltung wurden ein Thermostatierbad Marke Grant der Fa. JANKE und KUNKEL und ein Ultrathermostat Marke Colora der Fa. PABST verwendet.

3.1.2.3 Beobachtungen

Es entstehen farbige Lösungen, wenn bei der Reaktion der Oxoanionen der Übergangsmetalle mit Schwefelwasserstoff die entsprechenden Thioanionen gebildet werden. Die Farbe der bekannten Chalkogenoanionen ist in der Literatur aufgeführt[6,9]. Im System MoO_4^{2-}/H_2S wurde bei den Probelösungen eine Farbskala beobachtet, die von schwach hellgelb über gelb, kräftig gelb, gelborange, orange bis kräftig orange (in 10^{-4}-molaren Lösungen) bzw. noch rotorange und rot (in 10^{-3}-molaren Lösungen) reichte.

In den Reaktionslösungen wurde ein Geruch nach H_2S immer erst dann bemerkbar, wenn auch die Bildung von niederen Thioanionen, wie MoO_3S^{2-} und $MoO_2S_2^{2-}$, einsetzte und im Elektronenspektrum nachgewiesen werden konnte.

Bei hoher Zugabemenge von H_2S-Wasser konnte es nach längerem Stehen zu einer Trübung der farbigen Lösungen kommen, wobei auch hellgelbe, gelbe, bräunliche und dunkelbraune Niederschläge ausfielen, deren Farbe und Menge von den Konzentrationsverhältnissen in den Proben, der Untersuchungstemperatur und der Versuchsdauer abhingen. Die Trübungserscheinungen wurden in früheren Untersuchungen der Abscheidung von kolloidalem Schwefel zugeschrieben[7], doch sind wohl Hydrolyseprodukte, wie oligomere Spezies und wasserhaltige Molybdänsulfide, als Ursache dieser Reaktionen anzusehen.
War die Trübung gering, so wurde ihre schwache Eigenabsorption bei der Spektrenauswertung berücksichtigt. Stark getrübte Proben wurden bei den Gleichgewichtsuntersuchungen nicht behandelt. Die teilweise reproduzierbaren Niederschläge wurden jedoch isoliert und weiter untersucht.

3.1.2.4 Meßdauer

Die Probelösungen wurden ungefähr alle 24 Stunden, bei höheren Versuchstemperaturen auch alle 6 - 12 Stunden mit einem Spektrophotometer der Fa. BECKMANN vom Typ DK 2 über einen Zeitraum von mehreren Tagen, maximal etwa 2 Wochen untersucht.

Die Vergleichslösung war aqua bidest. Die Grundlinien der Vergleichsmessungen wurden über den gesamten Meßbereich von 700 nm bis 220 nm durch Proben gleicher Molybdatkonzentration erzeugt.

Aus den erhaltenen Spektren wurden die Gleichgewichtszustände der Reaktionslösungen ermittelt. Diese waren erreicht, wenn sich die Extinktionswerte der den einzelnen Thiomolybdatanionen zuzuordnenden Absorptionsbanden über mehrere Messungen praktisch nicht mehr änderten, wobei Verschiebungen des Untergrunds graphisch berücksichtigt wurden.

3.1.3 Durchführung der Untersuchungen

3.1.3.1 Bedeutung der eingestellten pH-Bereiche

Die Beachtung des pH-Bereichs in den Reaktionslösungen und die in Abschnitt 3.1.2.1 angegebene Verschiebung zu höheren pH-Werten ist aus mehreren Gründen notwendig:

1.) Im sauren Medium liegen die Molybdat-Anionen, ähnlich wie die Oxoanionen der Übergangsmetalle W und V, in Form von Isopolyanionen vor, wie durch neue Untersuchungen umfassend bestätigt wurde[40]. Auch im sehr schwach sauren oder neutralen Bereich kann eine gewisse Aggregation, welche die Thioanionenbildung stören könnte, nicht völlig ausgeschlossen werden. Andererseits ist die Ausbildungstendenz von Isopolyanionen in 10^{-3} - bzw. 10^{-4}-molaren Lösungen schon recht gering.

2.) Im stark sauren Bereich verlaufen die Bildungsreaktionen der Thioanionen sehr schnell. Verschiedene Folgereaktionen bis hin zur Ausbildung von Molybdäntrisulfid mit wechselnden Mengen Wasser[41,42], $MoS_3 \cdot aq$, treten auf (vgl. Abschnitt 3.1.2.3). Die Thioanionen sind unter diesen Bedingungen praktisch nicht stabil; zumindest sind sie thermodynamischen Untersuchungen nicht zugänglich, da die Geschwindigkeit ihrer Zersetzung, besonders die des MoS_4^{2-}-Ions, größer ist als die ihrer Bildung[2,43]. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um eine zweistufige H_2S-Abspaltung[43]. Es wird andererseits eine säurekatalysierte Aggregation zu oligomeren Spezies beschrieben[42].

3.) In schwach sauren und neutralen Lösungen verlaufen die Reaktionen zwischen MoO_4^{2-} und H_2S ebenfalls schnell und es liegen bevorzugt die höheren Thiospezies vor.
Nach Einstellung eines Gleichgewichtszustands sind nur diese ($MoOS_3^{2-}$ und MoS_4^{2-} nebeneinander bzw. MoS_4^{2-} allein) nachweisbar, da ihre Weiterreaktionen durch die pH - Erhöhung verlangsamt werden.
Die niederen Thioanionen werden zwar als Zwischenprodukte gebildet, sind aber mittels Gleichgewichtsmessungen in ihren schmalen Existenzbereichen nur schwer zu untersuchen.

4.) Eine weitere pH - Erhöhung führt zu einer starken Verlangsamung der beobachteten Reaktionen.

Im neutralen bis schwach alkalischen Bereich ist eine (wie unter Position 2 beschrieben) protonen-katalysierte Zersetzung der Thioanionen über die intermediär entstehenden Säuren nicht mehr denkbar[2,9,43].

Die auftretende Hydrolyse der Verbindungen als direkte Umkehrreaktion der Bildung läßt sich als Ein-Schritt - Vorgang formulieren (vgl. Abschnitt 5.3.1).
Da die Hydrolyse im pH - Bereich 6-10 unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration ist[2,9], wird die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion nur von den Teilschritten bestimmt.

Die Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Thioanionen sind trotz weiterer Verlangsamung größer als die der gegenläufigen Hydrolysereaktionen[2,9,36].

Es kommt zur Ausbildung eines auswertbaren Stufengleichgewichts, in dem auch die niedrig geschwefelten Spezies thermodynamischen Untersuchungen zugänglich werden[7,8].

5.) Bei der Einstellung zu hoher pH - Werte (> 9) überwiegt die Hydrolyse aufgrund der weiteren Verlangsamung der Bildungsreaktionen, d.h. die Darstellung von Thioanionen in wäßriger Lösung ist nicht mehr möglich.

Präparative Reaktionen erfordern unter diesen Bedingungen die Anwendung sehr hoher H_2S - Überschüsse, um die Entstehung und kurzzeitige Existenz der Thiospezies in wäßriger Lösung zu erzwingen, oder den sorgfältigen Ausschluß von hydrolytischen Zersetzungsreaktionen bei der gezielten Darstellung einzelner Thiosalze.

Die zu beobachtende Reaktionsverlangsamung bei der pH - Erhöhung des Lösungsmediums läßt sich bisher nur sinnvoll durch die Annahme erklären, daß bei der Thioanionenbildung allein die H_2S - Molekel das reaktionsfähige Teilchen ist[2,9,14,36].

Denn im alkalischen Bereich liegt das Dissoziationsgleichgewicht der Reaktion

(3.3) $H_2S \rightleftharpoons H^{\oplus} + HS^{\ominus}$

eindeutig auf der rechten Seite der Gleichung.

Bei der Untersuchung von Komplexbildungsreaktionen, bei denen der verwendete Ligand einem gesondert ablaufenden Dissoziationsvorgang unterworfen sein kann, ist die aktive Ligandenkonzentration im Lösungsmedium während des Reaktionsverlaufs zu berücksichtigen und der Unterschied zwischen aktueller und potentieller Ligandenkonzentration zu beachten.

Im System MoO_4^{2-}/H_2S sind derartige Überlegungen besonders für die niedrig geschwefelten Thiospezies von Bedeutung, da im Existenzbereich dieser Ionen die stärkste Einflußnahme zu erwarten ist.

Aus Abschnitt 3.1.2.3 folgt, daß ein konstant bleibender kleiner Anteil der eingesetzten H_2S - Konzentration mit den Lösungszusätzen reagiert, wobei beispielsweise Alkalipolysulfide entstehen, bevor die Bildung der Thioanionen einsetzt und überwiegt.

Die Erniedrigung der Wasserstoffionenkonzentration durch den NaOH - Zusatz führt dazu, daß im Bereich kleiner H_2S - Konzentrationen die aktuell wirksame Menge an Ligand, die undissoziierte H_2S - Molekel, aufgrund des Dissoziationsgleichgewichts in Gleichung (3.3) verringert ist und erst im Reaktionsverlauf nachgeliefert wird, da die Nebenreaktionen teilweise reversibel sind.

Exakte Konzentrationsberechnungen ergeben, daß im System MoO_4^{2-}/ H_2S unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen für die Bildungsreaktionen der Thioanionen im Bereich niedriger H_2S - Konzentrationen ein sehr geringer Unterschied zwischen aktueller und potentieller Ligandenkonzentration vorliegt.
Dieser kann vernachlässigt werden, da aufgrund der überwiegend graphischen Auswertung größere Fehlerbreiten zu erwarten sind.

In anderen Systemen, z.B. MoO_4^{2-}/ H_2Se, kann dieser Unterschied jedoch recht groß sein[38], so daß exakte Bestimmungsverfahren notwendig werden.

Das unterschiedliche Verhalten von H_2S und H_2Se in wäßriger Lösung ist auf die verschiedene Säurestärke und die Ausbildung von Hydraten im Falle des Selenwasserstoffs zurückzuführen[41].

Bei der Beschreibung von hydrolytischen Folgereaktionen der höher geschwefelten Thioanionen zu oligomeren Spezies ist ebenfalls die Lage des Dissoziationsgleichgewichts von H_2S bei der Formulierung von möglichen Zwischenprodukten zu beachten (vgl. Abschnitt 5.3).

3.1.3.2 Spektrale Daten des Systems

Die bekannten Daten der Elektronenabsorptionsspektren der vier Thioanionen des Molybdäns[3-6,9-11,44-46] sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Es werden bei der Spektrenauswertung nur die Absorptionsbanden oberhalb von λ = 270 nm berücksichtigt, da allein diese zur Identifizierung der einzelnen Spezies herangezogen werden können.

Tabelle 3.1

Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden der Anionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$

Thio-	Bandenlage (nm)					
anionen:	241/243	270	288	316/319	392/394	460/463
MoO_3S^{2-}			ε=?		ε=?	
$MoO_2S_2^{2-}$			0,30	0,60 (318)	0,30	
$MoOS_3^{2-}$ (⧈)	1,40	ε=?		0,66 (312,5)	0,87	0,23 (465)
MoS_4^{2-} (*)	2,95			1,62 (317)		1,15 (467)

Extinktionskoeffizient: $\varepsilon = 10^4$ ($l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

Werte in Klammern: neuere Messungen der Bandenlage [6]

(*) Die Extinktionskoeffizienten des MoS_4^{2-}-Ions sind aufgrund neuerer Messungen verbessert worden (vgl. Abschnitt 3.2.4)

(⧈) Die Absorption bei 270 nm[3,4] wird durch Untersuchungen in dieser Arbeit einem neuartigen Hydrolyseprodukt zugeschrieben (vgl. Abschnitt 3.1.4.5 und Kapitel 5.3)

3.1.3.3 Beispiel einer Probenserie

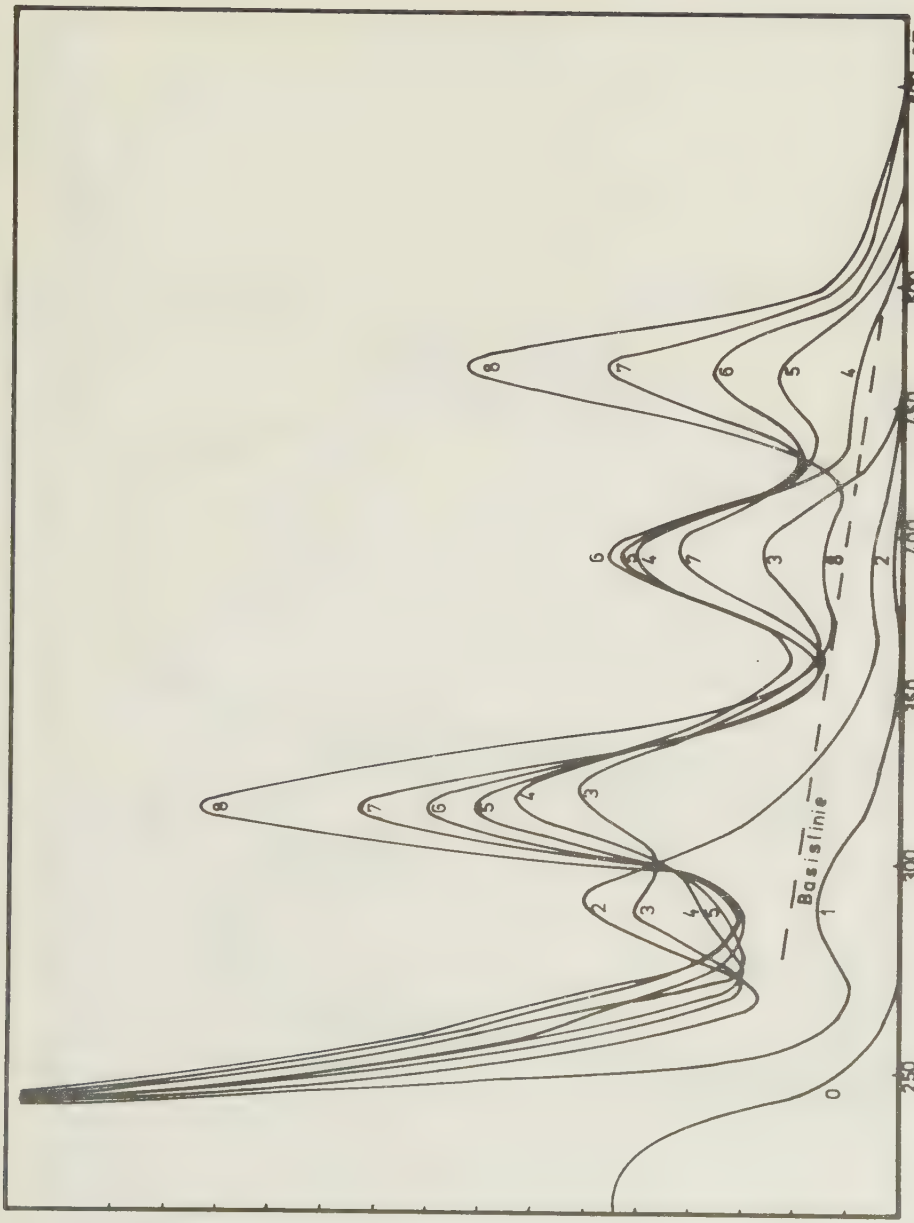
Die Konzentrationsverhältnisse einer Serie von Probelösungen sind in der Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Tabelle 3.2

Probenzusammensetzung einer Meßserie von MoO_4^{2-} mit H_2S

Probe	molares Verhältnis MoO_4^{2-}:H_2S (10^{-4}-molar)	pH-Wert Anfang	pH-Wert Ende	Farbe Anfang	Farbe Ende	Geruch nach H_2S
0	1,0: -	8,0-8,5	8,0	farblos	farblos	-
1	1,0: 7,5	7,0	6,5-7,0			
2	1,0:11,3	6,5	6,5		hellgelb	schwach
3	1,0:15,0	6,5	6,0-6,5	hellgelb		
4	1,0:22,5	6,5	6,0-6,5		gelb	
5	1,0:30,0	6,0-6,5	6,0	gelb	kräftig gelb	stark
6	1,0:37,5	6,0	6,0		gelborange	
7	1,0:45,0	6,0	5,5-6,0			
8	1,0:60,0	5,5-6,0	5,5	kräftig gelb	orange	unangenehm

In den Abbildungen 3.1-3.3 sind die Spektren dieser Probelösungen nach ca. 20, 65 und 115 Stunden dargestellt.
Aus den Abbildungen ist deutlich die sukzessive Bildung und Umwandlung der Thioanionen zu erkennen. Die Spektren der Proben, die nach ca. 65 und 115 Stunden aufgezeichnet wurden, zeigen in den Extinktionswerten der einzelnen Absorptionsbanden nur noch geringe Unterschiede (dabei muß der optische Untergrund, z.B. durch Einführung einer variablen Basislinie, berücksichtigt werden), d.h. ein Gleichgewichtszustand ist weitgehend erreicht. Anhand der Bandenveränderungen, der vorliegenden isosbestischen Punkte bei 430, 360 und 297 nm (für $MoOS_3^{2-}$ und MoS_4^{2-}) und bei 365, 325 und 273 nm (für $MoO_2S_2^{2-}$ und $MoOS_3^{2-}$) sowie der eingesetzten H_2S-Mengen lassen sich aus den Abbildungen 3.1-3.3 vorläufige Existenzbereiche für die Thioanionen im Konzentrationsbereich 10^{-4}-molarer Lösungen abschätzen. [7)]

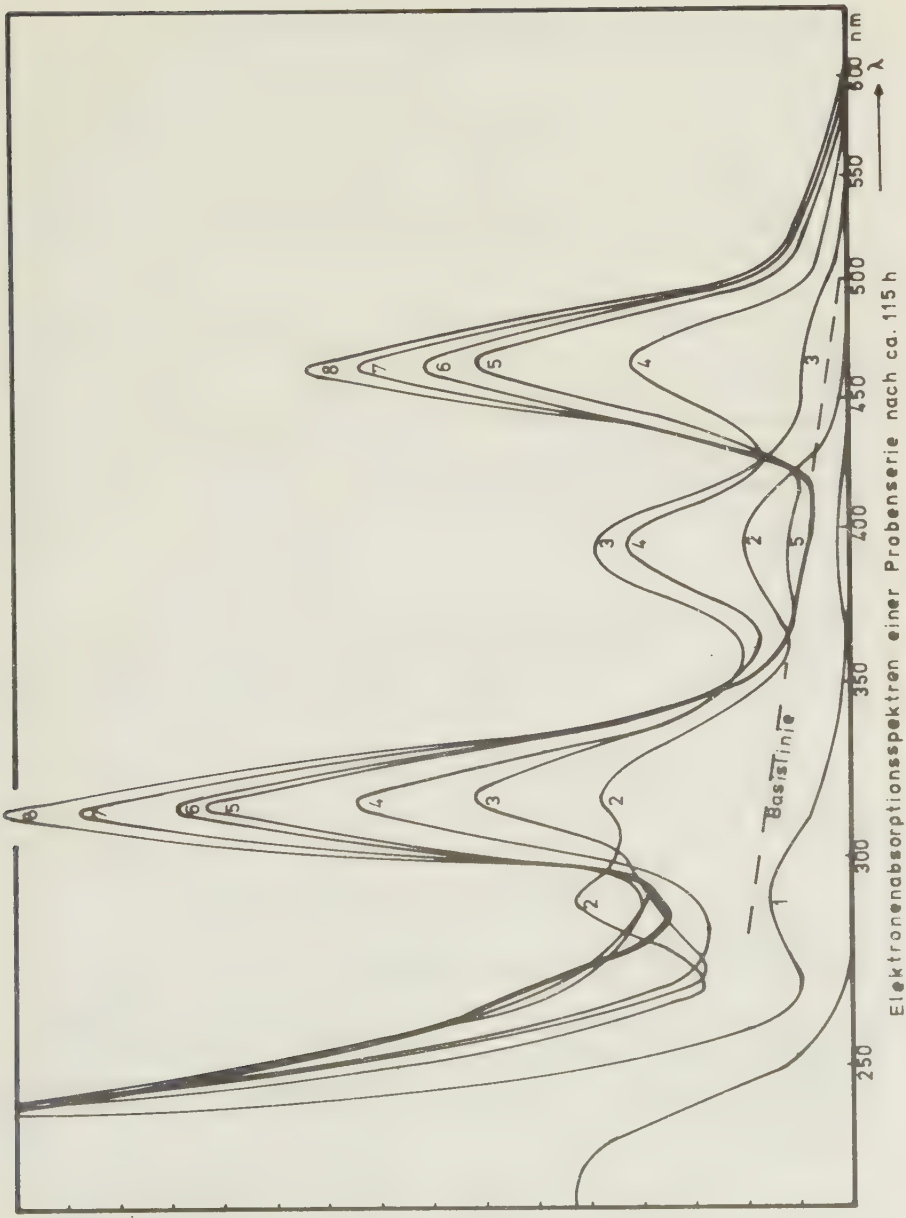


Elektronenabsorptionsspektren einer Probenserie nach ca. 20 h

Abb. 3.1

Elektronenabsorptionsspektren einer Probenserie nach ca. 65 h

Abb. 3.2



Elektronenabsorptionsspektren einer Probenserie nach ca. 115 h

Abb. 3.3

3.1.3.4 Spektrenauswertung und Bandenzuordnung

In Abhängigkeit von der eingesetzten H_2S-Menge werden alle Thioanionen des Molybdäns in der Lösung gebildet, wobei aufgrund der Gleichgewichtsreaktionen mehrere Spezies nebeneinander vorliegen können. Da die Anionen in mehreren Fällen an gleichen oder fast gleichen Stellen im Elektronenspektrum Absorptionen zeigen, ist die Spektrenauswertung erschwert.
Im Untersuchungsintervall treten für die Thioanionen praktisch nur vier Absorptionsbanden bei 288, 316/19, 392/94 und 460/63 nm auf. Zusätzlich ist in Untersuchungen mit höherer Versuchstemperatur und besonders im Bereich 10^{-3}-molarer Lösungen bei 265/70 nm eine neue Absorptionsbande zu beobachten, die einem Folgeprodukt zugeordnet werden kann, auf dessen Bedeutung in Abschnitt 3.1.4.5 und Kapitel 5.3 näher eingegangen wird.

Tabelle 3.3

$\lambda \sim$ 288 nm	MoO_3S^{2-} , $MoO_2S_2^{2-}$
$\lambda \sim$ 316 nm	$MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$, MoS_4^{2-}
$\lambda \sim$ 392 nm	MoO_3S^{2-} , $MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$
$\lambda \sim$ 460 nm	$MoOS_3^{2-}$, MoS_4^{2-}
$\lambda \sim$ 265 nm	Folgeprodukt (wahrscheinlich Dimeres)

3.1.3.5 Identifizierung der Thiospezies

Mittels der Daten der Tabellen 3.1 und 3.3 kann aus den Absorptionsspektren die Identifizierung der Thiospezies erfolgen. Erschwerend wirken bei der Extinktionsbestimmung der Absorptionsbanden:

1. Die in ihrer Extinktion nicht festlegbare Polysulfidbande wirkt stark auf die Banden bei 288 und 316/19 nm ein. Ihr Auftreten verhindert es, den Umwandlungsgrad des Molybdations direkt aus der Abnahme seiner eigenen Absorptionsbanden zu bestimmen.

2. Die Absorptionsbanden der Thioanionen überlagern sich in ihrem unteren Bereich. Es treten dadurch Restabsorptionserscheinungen auf, auch wenn keine entsprechenden Thioanionen mehr vorliegen. Nur die Bandenmaxima sind gut bestimmbar.

3. Beim Vorliegen geringer Anteile an einzelnen Anionen in der Lösung treten nur Bandenschultern auf, deren Extinktionen schwer zu ermitteln sind.

Die Spektrenauswertung wird durch folgende Gegebenheiten ermöglicht:

1. Nicht alle charakteristischen Absorptionsbanden einer Thiospezies überlagern sich mit denen aller anderen. Die verbleibenden Banden (meist nur eine) lassen sich zuordnen und erlauben eine eindeutige Identifizierung. Dies gilt besonders für MoS_4^{2-} und $MoOS_3^{2-}$.

2. Während des Reaktionsablaufs und auch im Gleichgewichtszustand der Reaktionslösungen treten bei der gemeinsamen Auftragung der Spektren mehrerer Proben mit ansteigender H_2S-Konzentration mehrfach isosbestische Punkte auf. Sie deuten auf das Vorliegen von nur zwei absorbierenden Spezies innerhalb eines bestimmten Konzentrationsintervalls hin[3,5,11,16,47]. Durch diese Annahme wird eine Bestimmung der vorliegenden Thioanionen wesentlich erleichtert. Dies gilt für $MoOS_3^{2-}$ und MoS_4^{2-} gut und läßt sich für $MoO_2S_2^{2-}$ und MoO_3S^{2-} gerade noch anwenden.

3. Bei ansteigender H_2S-Konzentration sind die niedrigen Thioanionen in der Lösung im Gleichgewichtszustand nicht mehr existent. Einzelne Banden verschwinden (besonders bei 288 und 392/94 nm). Die verbleibenden Banden lassen sich den restlichen Thioanionen leichter zuordnen. In einem H_2S-Überschußbereich mit $c_{H_2S} > 50 \cdot 10^{-4}$ (Mol.l^{-1}) liegt nach der Gleichgewichtseinstellung nur MoS_4^{2-} allein vor; in einem darunter liegenden Konzentrationsbereich findet man nur $MoOS_3^{2-}$ und MoS_4^{2-}, etc.

Vielfach führen sinnvolle Annahmen und Vereinfachungen zu weiteren Ergebnissen, z.B. tritt bei der Absorption im Bereich um 315 - 320 nm von einer bestimmten H_2S-Konzentration an eine deutlich nachweisbare Verschiebung der Banden auf (319 nm $\hat{=}$ $MoO_2S_2^{2-}$ und $MoOS_3^{2-} \longrightarrow$ 316 nm $\hat{=}$ MoS_4^{2-}). Hierdurch läßt sich die Gleichgewichtskonzentration von H_2S näherungsweise abschätzen, die zur Bildung des Tetrathiomolybdations in der Lösung führt.
Weiterhin lassen sich auftretende Bandenschultern, solange sie hinreichend klein sind, in 1. Näherung vernachlässigen, um zunächst vorläufige Aussagen über die hauptsächlich vorliegenden Thioanionen machen zu können. Dies spielt eine Rolle bei der Bestimmung der durch MoO_3S^{2-} und $MoO_2S_2^{2-}$ bei 288 nm hervorgerufenen Absorption.
Ebenso lassen sich Restabsorptionen, z.B. für $MoOS_3^{2-}$ bei 392 nm behandeln.

3.1.3.6 Graphische Näherungsverfahren

Um zu einer sinnvollen Auswertung der Spektren mit reproduzierbarer Bestimmung der Bandenhöhen zu gelangen, kann man einige graphische Näherungsverfahren anwenden:

1. Die Absorptionsbanden werden durch GAUSSsche Glockenkurven angenähert. Auch Bandenschultern werden dadurch auswertbar.

2. Die Auswertung wird erleichtert, wenn eine variable Basislinie definiert wird, dies gilt besonders für die Bande um 392 nm. Eine solche Basislinie deutet sich beim betrachteten System an (siehe Abbildungen 3.1-3.3). Die sukzessive Anhebung der Basislinie, die durch Restabsorptionen und nicht mehr von MoO_3S^{2-} und $MoO_2S_2^{2-}$ hervorgerufen wird, bereitet Schwierigkeiten (vgl. Literaturangabe Nr. 7 und Abschnitt 4.1.1.6)

3. Die Banden bei 288 und 316/19 nm werden graphisch ausgewertet, die Bande bei 460/63 nm wird als unbeeinflußt betrachtet und ihre Extinktion direkt abgelesen.

3.1.3.7 Versuchsbedingungen der durchgeführten Meßreihen

Es wurden 12 Meßreihen zur Untersuchung der thermodynamischen Reaktionen zwischen MoO_4^{2-} und H_2S in verdünnter wäßriger Lösung durchgeführt. Es wurde im Bereich 10^{-4}-molarer (0,5 und 1,0) und 10^{-3}-molarer (0,5 und 1,0) Molybdatlösungen bei jeweils drei verschiedenen Versuchstemperaturen (etwa 10°, 30°, 60° C) gearbeitet und den Proben ansteigende Konzentrationen an H_2S-Wasser zugesetzt. Die Zusammensetzung aller Meßreihen ist in Tabelle 3.4 angegeben.

Tabelle 3.4

Versuchsbedingungen der Meßreihen zur thermodynamischen Untersuchung der Reaktionen von MoO_4^{2-} mit H_2S

Meßreihe	Konzentration an MoO_4^{2-} ($\cdot 10^{-4}$ Mol$\cdot$l^{-1})	Versuchstemperatur	Neutralsalzzusatz NaCl	Zusatz von NaOH	Konzentration an H_2S ($\cdot 10^{-4}$ Mol$\cdot$l^{-1})
I/1	0,5	11° C	in	in	suk-
I/2	0,5	30° C	allen	allen	zessive
I/3	0,5	61° C	Meß-	Meß-	an-
II/1	1,0	10° C	rei-	rei-	stei-
II/2	1,0	30° C	hen	hen	gend
II/3	1,0	57° C	10^{-1}	10^{-3}	von 0
III/1	5,0	11,5° C	Mol$\cdot$l^{-1}	Mol$\cdot$l^{-1}	bis
III/2	5,0	30° C			unge-
III/3	5,0	61° C			fähr
IV/1	10,0	12° C			200
IV/2	10,0	30° C			
IV/3	10,0	62° C			

3.1.4 Ergebnisse der Spektrenauswertung

3.1.4.1 Meßwerte

Mittels der in den Abschnitten 3.1.3.4 bis 3.1.3.6 angegebenen Auswertungsmethoden wurden die Absorptionsmaxima der im Gleichgewichtszustand befindlichen Proben bestimmt.
Die erhaltenen Extinktionswerte der Meßserien sind in den Tabellen 3.5 bis 3.16 zusammengestellt.

Tabelle 3.5

Gemessene Extinktionswerte der Absorptionsbanden der Serien bei $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung und der Temperatur T = 11° C (284° K)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-} : $H_2S(10^{-4}m)$	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
1	2/ 3	0,5: 6,3		0,01				62:20-207:45
2	1/ 1	0,5: 6,4		0,01				137:05-279:25
3	2/ 4	0,5: 7,5		0,04				161:10-284:10
4	2/ 5	0,5: 8,8		0,17	0,01	0,01		207:45-330:15
5	3/ 4	0,5: 9,2		0,16	0,01	0,01		133:50-303:55
6	1/ 2	0,5: 9,6		0,26	0,04	0,03	0,01	137:05-231:35
7	2/ 6	0,5:10,0		0,23	0,03	0,03		161:10-330:15
8	2/ 7	0,5:11,3		0,21	0,05	0,04	0,01	121:25-330:15
9	3/ 5	0,5:11,5		0,23	0,11	0,12	0,01	185:50-330:55
10	2/ 8	0,5:12,5	0,01	0,17	0,18	0,18	0,02	121:25-330:15
11	1/ 3	0,5:12,8		0,15	0,22	0,20	0,04	137:05-279:25
12	3/ 6	0,5:14,4		0,13	0,21	0,19	0,03	133:50-330:55
13	2/ 9	0,5:15,6	0,01	0,12	0,22	0,21	0,07	121:25-330:15
14	1/ 4	0,5:16,0		0,11	0,25	0,21	0,06	137:05-231:35
15	3/ 7	0,5:17,3	0,02	0,08	0,26	0,24	0,07	185:50-330:55
16	2/10	0,5:18,8	0,03	0,05	0,29	0,24	0,11	161:10-284:10
17	1/ 5	0,5:19,2		0,06	0,32	0,29	0,10	116:10-231:35
18	3/ 8	0,5:20,1	0,03	0,06	0,30	0,29	0,09	185:50-330:55
19	2/11	0,5:21,9	0,03	0,03	0,33	0,27	0,10	121:25-330:15
20	1/ 6	0,5:22,4		0,03	0,36	0,29	0,13	116:10-279:25
21	3/ 9	0,5:23,0	0,03	0,03	0,34	0,29	0,12	185:50-330:55
22	2/12	0,5:25,0	0,03	0,02	0,36	0,29	0,12	161:10-330:15
23	1/ 7	0,5:25,6	0,03	0,02	0,39	0,22	0,16	116:10-231:35
24	2/13	0,5:28,1	0,05	0,01	0,40	0,21	0,18	121:25-233:55
25	3/10	0,5:28,8	0,05	0,01	0,44	0,16	0,28	232:30-330:55
26	1/ 9	0,5:32,0	0,08		0,51	0,07	0,35	116:10-279:25
27	3/11	0,5:34,5	0,09		0,55	0,04	0,37	208:15-330:55
28	2/15	0,5:37,5	0,08		0,57	0,03	0,38	207:45-330:15
29	1/10	0,5:40,0	0,10		0,57	0,03	0,39	116:10-279:25
30	3/12	0,5:40,3	0,09		0,60	0,02	0,44	208:15-330:55
31	3/13	0,5:46,0	0,10		0,64	0,01	0,45	185:50-330:55
32	3/14	0,5:51,8	0,10		0,67		0,46	185:50-330:55
33	3/15	0,5:57,5	0,10		0,66		0,48	185:50-330:55

Tabelle 3.6

Gemessene Extinktionswerte der Absorptionsbanden der Serien bei $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung und der Temperatur T = 30° C (303° K)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-} : H_2S (10^{-4}m)	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
1	1/ 2	0,5: 6,0		0,01				71:20-216:55
2	4/ 4	0,5: 7,4		0,05				46:50-306:00
3	4/ 5	0,5: 9,3		0,17	0,01	0,03		164:20-306:00
4	3/ 3	0,5:10,8		0,22	0,03	0,08	0,01	93:40-214:00
5	4/ 6	0,5:11,1		0,20	0,05	0,05		214:00-306:00
6	1/ 4	0,5:12,0		0,21	0,16	0,15	0,02	118:15-216:55
7	5/ 5	0,5:12,6		0,20	0,14	0,13	0,03	93:55-213:45
8	2/ 4	0,5:14,0		0,12	0,27	0,26	0,08	121:25-236:10
9	5/ 6	0,5:14,4		0,10	0,25	0,25	0,08	93:55-213:45
	3/ 4	0,5:14,4		0,10	0,32	0,28	0,10	93:40-214:00
10	1/ 5	0,5:15,0		0,08	0,30	0,27	0,08	118:15-216:55
11	5/ 7	0,5:16,2		0,07	0,30	0,28	0,12	93:55-213:45
12	4/ 9	0,5:16,7		0,08	0,30	0,29	0,10	127:10-306:00
13	5/ 8	0,5:18,0		0,05	0,34	0,30	0,15	68:55-185:35
	3/ 5	0,5:18,0		0,07	0,35	0,30	0,13	93:40-164:05
	1/ 6	0,5:18,0		0,06	0,36	0,30	0,13	118:15-216:55
14	4/10	0,5:18,5		0,04	0,35	0,30	0,13	127:10-214:00
15	1/ 7	0,5:21,0		0,05	0,41	0,29	0,19	146:20-216:55
16	2/ 6	0,5:21,9		0,04	0,51	0,22	0,29	121:25-236:10
17	4/11	0,5:23,1			0,55	0,19	0,33	164:20-264:00
18	1/ 8	0,5:24,0		0,02	0,52	0,20	0,30	118:15-166:25
19	2/ 7	0,5:26,3		0,01	0,54	0,17	0,32	144:40-195:15
20	1/ 9	0,5:27,0		0,01	0,55	0,17	0,34	146:20-166:25
21	4/12	0,5:27,8			0,59	0,14	0,38	214:00-306:00
22	3/ 8	0,5:28,8			0,56	0,11	0,36	93:40-118:05
23	1/10	0,5:30,0			0,62	0,14	0,42	118:15-166:25
24	2/ 8	0,5:30,6	0,01		0,64	0,06	0,44	121:25-168:00
25	1/11	0,5:35,0	0,02		0,66	0,05	0,48	118:15-166:25
26	4/14	0,5:37,0			0,70	0,02	0,50	127:10-164:20
27	1/12	0,5:40,0	0,02		0,71	0,02	0,52	118:15-166:25
28	5/13	0,5:40,5			0,65	0,03	0,47	46:15- 93:55
29	2/10	0,5:43,8	0,03		0,72	0,02	0,51	48:05-121:25
30	5/14	0,5:45,0	0,03		0,70	0,02	0,49	46:15- 93:55
31	4/15	0,5:46,3	0,03		0,68	0,01	0,50	46:50-164:20
32	1/14	0,5:50,0	0,04		0,74		0,53	71:20-146:20
33	2/11	0,5:52,5	0,04		0,73	0,01	0,52	48:05-121:25
34	5/15	0,5:54,0	0,03		0,72		0,52	46:15- 93:55
	3/12	0,5:54,0	0,05		0,70		0,50	46:25- 93:40
35	4/16	0,5:55,5	0,04		0,74		0,54	46:50-164:20
36	1/15	0,5:60,0	0,06		0,72		0,53	71:20-146:20
37	2/12	0,5:61,3	0,04		0,74		0,53	48:05-121:25
38	3/13	0,5:63,0	0,05		0,72		0,52	46:25- 93:40

Tabelle 3.7

Gemessene Extinktionswerte der Absorptionsbanden der Serien bei $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung und der Temperatur T = 61° C (334° K)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-} : $H_2S(10^{-4}m)$	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
1	3/ 2	0,5: 6,1		0,01				38:30-121:10
2	1/ 3	0,5: 7,4		0,04				45:05-192:30
3	3/ 3	0,5: 7,6		0,06	0,01			38:30-138:00
4	4/ 2	0,5: 7,8		0,07				19:00-188:25
5	3/ 4	0,5: 9,2		0,22	0,01			38:30- 67:05
6	5/ 3	0,5: 9,4		0,24	0,02	0,02		65:15-162:00
7	3/ 5	0,5:10,7		0,23	0,14	0,11	0,03	38:30-138:00
8	1/ 5	0,5:11,1		0,22	0,12	0,10	0,03	20:30-162:00
9	5/ 4	0,5:11,4		0,21	0,10	0,09	0,02	40:45-162:00
10	4/ 3	0,5:11,7		0,21	0,11	0,11	0,03	27:10- 97:40
11	3/ 6	0,5:12,2		0,21	0,14	0,11	0,04	38:30-138:00
12	1/ 6	0,5:13,0		0,18	0,29	0,19	0,11	45:05-162:00
13	3/ 7	0,5:13,8		0,15	0,33	0,20	0,13	67:05-138:00
14	1/ 7	0,5:14,8		0,10	0,32	0,20	0,13	45:05-162:00
15	5/ 6	0,5:15,0		0,13	0,28	0,19	0,15	25:45- 96:35
16	1/ 8	0,5:16,7		0,07	0,42	0,22	0,22	45:05-162:00
17	5/ 7	0,5:16,9		0,06	0,38	0,21	0,22	40:45- 87:40
18	1/ 9	0,5:18,5		0,05	0,50	0,19	0,31	66:55-127:35
19	5/ 8	0,5:18,8		0,03	0,49	0,18	0,29	40:45- 87:40
20	5/ 9	0,5:22,5		0,02	0,49	0,18	0,30	40:45- 87:40
21	1/10	0,5:23,1		0,03	0,57	0,16	0,37	45:05- 66:55
22	2/ 7	0,5:25,2		0,01	0,57	0,18	0,39	19:40- 40:10
23	5/10	0,5:26,3			0,57	0,14	0,38	40:45- 87:40
24	3/11	0,5:26,7		0,01	0,65	0,10	0,45	38:30- 67:05
25	1/11	0,5:27,8			0,68	0,09	0,47	45:05- 66:55
26	2/ 8	0,5:28,4			0,62	0,10	0,45	19:40- 40:10
27	5/11	0,5:30,0			0,65	0,08	0,48	25:45- 53:05
28	3/12	0,5:30,5			0,67	0,07	0,49	38:30- 67:05
29	4/ 8	0,5:31,2			0,64	0,08	0,44	27:10- 45:10
30	2/ 9	0,5:31,5			0,66	0,07	0,47	19:40- 40:10
31	1/12	0,5:32,4			0,69	0,06	0,51	20:30- 66:55
32	5/12	0,5:33,8			0,68	0,06	0,50	25:45- 53:05
33	4/ 9	0,5:35,1	0,01		0,67	0,06	0,46	19:00- 45:10
34	1/13	0,5:37,0			0,72	0,04	0,53	20:30- 45:05
35	5/13	0,5:37,5			0,71	0,03	0,53	25:45- 40:45
36	3/14	0,5:38,1	0,02		0,72	0,02	0,50	38:30- 67:05
37	4/10	0,5:39,0	0,01		0,73	0,03	0,54	19:00- 27:10
38	2/10	0,5:39,4			0,72	0,02	0,52	19:40- 40:10
39	1/14	0,5:41,6	0,02		0,73	0,02	0,54	20:30- 66:55
40	5/14	0,5:42,2			0,73	0,01	0,54	25:45- 40:45
41	5/15	0,5:46,9	0,03		0,72		0,53	17:30- 25:45
42	4/11	0,5:48,8	0,04		0,74		0,54	19:00- 27:10

Tabelle 3.8

Gemessene Extinktionswerte der Absorptionsbanden der Serien bei $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung und der Temperatur T = 10° C (283° K)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-} : $H_2S(10^{-4}m)$	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
1	4/ 1	1,0: 7,1		0,01				164:55-289:55
2	4/ 2	1,0: 8,0		0,04				289:55-523:45
3	2/ 1	1,0: 8,3		0,02				40:10-352:15
4	3/ 1	1,0: 9,2		0,23	0,04			191:40-308:50
5	3/ 2	1,0:10,3		0,46	0,10	0,02		280:05-497:20
6	4/ 3	1,0:12,0		0,43	0,19	0,05	0,01	164:45-407:50
7	2/ 2	1,0:12,4		0,45	0,18	0,08	0,01	207:55-352:15
8	3/ 3	1,0:15,5		0,31	0,52	0,31	0,02	280:05-497:20
9	4/ 4	1,0:16,0		0,20	0,60	0,42	0,05	141:00-477:20
10	2/ 3	1,0:16,5		0,26	0,64	0,46	0,13	207:55-352:15
11	4/ 5	1,0:20,0		0,20	0,67	0,50	0,18	141:00-477:20
12	2/ 4	1,0:20,6		0,15	0,70	0,57	0,22	207:55-352:15
13	3/ 4	1,0:20,7		0,16	0,70	0,61	0,19	191:40-472:10
14	1/ 1	1,0:21,5		0,11	0,70	0,50	0,22	140:45-209:10
15	3/ 5	1,0:25,9	0,10	0,06	0,93	0,25	0,55	308:50-497:20
16	2/ 6	1,0:28,9	0,10		0,91	0,21	0,59	309:30-352:15
17	3/ 6	1,0:31,0	0,15		1,05	0,18	0,71	280:05-497:20
18	2/ 7	1,0:33,0	0,15		1,00	0,09	0,69	309:30-352:15
19	4/ 9	1,0:36,0	0,12		0,98	0,05	0,68	331:40-523:45
20	3/ 7	1,0:36,2	0,20		1,08	0,03	0,75	280:05-497:20
21	2/ 8	1,0:37,1	0,20		1,03	0,06	0,69	207:55-352:15
22	4/10	1,0:40,0	0,20		1,09	0,04	0,76	164:45-477:20
23	2/ 9	1,0:41,3	0,24		1,10	0,05	0,76	164:20-352:15
24	3/ 8	1,0:41,4	0,20		1,12	0,02	0,81	280:05-472:10
25	1/ 2	1,0:43,0	0,20		1,06	0,03	0,74	169:10-235:15
26	3/ 9	1,0:46,5	0,25		1,16	0,01	0,83	191:40-472:10
27	2/10	1,0:49,5	0,28		1,21	0,01	0,80	111:50-164:20
28	4/11	1,0:50,0	0,25		1,17	0,01	0,84	289:55-523:45
29	3/10	1,0:51,7	0,25		1,22		0,89	141:00-350:10
30	4/12	1,0:60,0	0,25		1,26		0,86	289:55-523:45
31	1/ 3	1,0:64,5	0,25		1,26		0,93	140:45-235:15
32	4/13	1,0:80,0	0,25		1,40		1,01	141:00-331:40
33	1/ 4	1,0:86,0	0,25		1,36		0,98	140:45-235:15

Tabelle 3.9

Gemessene Extinktionswerte der Absorptionsbanden der Serien bei $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung und der Temperatur $T = 30^{\circ}$ C (303° K)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-}: $H_2S(10^{-4}m)$	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
1	4/ 2	1,0: 5,9		0,02				26:30--76:15
2	1/ 2	1,0: 7,5		0,10	0,03	0,01		139:35-354:55
3	4/ 3	1,0: 8,9		0,27	0,05	0,02		46:40-145:55
4	2/ 2	1,0: 9,8		0,41	0,18	0,08	0,01	105:00-237:20
5	3/ 1	1,0:10,8		0,47	0,32	0,17	0,01	100:50-236:35
6	1/ 3	1,0:11,3		0,47	0,30	0,19	0,02	67:45-354:55
7	4/ 4	1,0:11,8		0,48	0,35	0,25	0,03	46:40-168:15
8	2/ 3	1,0:14,6		0,25	0,50	0,45	0,07	105:00-237:20
9	4/ 5	1,0:14,8		0,22	0,52	0,41	0,07	46:40-168:15
10	1/ 4	1,0:15,0		0,20	0,63	0,53	0,15	139:35-354:55
11	4/ 6	1,0:17,7		0,13	0,63	0,54	0,13	76:15-168:15
12	1/ 5	1,0:18,8		0,08	0,81	0,55	0,32	139:35-235:30
13	4/ 7	1,0:20,7		0,10	0,80	0,64	0,28	76:15-145:55
14	3/ 2	1,0:21,6		0,07	0,87	0,60	0,36	100:50-191:30
15	1/ 6	1,0:22,5	0,05	0,05	0,93	0,53	0,46	139:35-188:30
16	4/ 8	1,0:23,6		0,05	0,91	0,51	0,53	76:15-145:55
17	2/ 5	1,0:24,4	0,05	0,02	0,99	0,46	0,61	105:00-170:40
18	4/ 9	1,0:26,6		0,02	1,01	0,45	0,57	115:00-168:15
19	4/10	1,0:29,5	0,05	0,01	1,05	0,31	0,58	115:00-168:15
20	1/ 8	1,0:30,0	0,10		1,25	0,12	0,84	140:50-190:30
21	3/ 3	1,0:32,2	0,10		1,20	0,16	0,82	100:50-144:00
22	1/ 9	1,0:33,8	0,15		1,21	0,11	0,81	67:45-190:30
23	2/ 7	1,0:34,1	0,15		1,29	0,10	0,91	105:00-170:40
24	4/11	1,0:36,9	0,15		1,25	0,12	0,87	76:15-145:55
25	1/10	1,0:37,5	0,20		1,30	0,07	0,90	67:45-139:35
26	2/ 8	1,0:39,0	0,20		1,31	0,04	0,93	105:00-170:40
27	1/11	1,0:41,3	0,25		1,34	0,02	0,96	67:45-139:35
28	2/ 9	1,0:43,9	0,20		1,32		0,95	105:00-170:40
29	4/12	1,0:44,3	0,25		1,33	0,02	0,98	76:15-115:00
30	1/12	1,0:45,0	0,22		1,38		0,99	66:30-140:50
31	2/10	1,0:48,8	0,25		1,30	0,01	0,92	105:00-170:40
32	4/13	1,0:51,6	0,20		1,32		0,95	46:40-115:00
33	1/13	1,0:52,5	0,25		1,37		0,97	66:30-140:50
34	3/ 5	1,0:54,0	0,25		1,37		0,96	43:20-144:00
35	2/11	1,0:58,5	0,27		1,31		0,90	105:00-170:40
36	4/14	1,0:59,0	0,25		1,35		0,98	46:40-115:00
37	1/14	1,0:60,0	0,30		1,40		1,00	67:45-139:35
38	4/15	1,0:73,8	0,25		1,41		1,02	26:30- 95:50
39	3/ 7	1,0:75,2	0,25		1,32		0,93	100:50-144:00
40	3/ 8	1,0:86,5	0,25		1,27		0,90	100:50-144:00

Tabelle 3.10

Gemessene Extinktionswerte der Absorptionsbanden der Serien bei $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung und der Temperatur T = 57° C (330° K)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-} : $H_2S(10^{-4}m)$	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
1	0/ 1	1,0: 4,5		0,02				28:30- 90:45
2	0/ 2	1,0: 5,9		0,05				28:30- 90:45
3	1/ 1	1,0: 6,0		0,07				24:10- 73:00
4	4/ 3	1,0: 7,3		0,26	0,02			12:45- 36:25
5	2/ 1	1,0: 8,3		0,41	0,05	0,01		41:25-118:20
6	4/ 4	1,0: 8,7		0,44	0,10	0,02		49:35-125:45
7	4/ 5	1,0:10,9		0,48	0,15	0,07	0,02	24:30- 49:35
8	1/ 2	1,0:12,0		0,47	0,32	0,20	0,05	24:10-139:05
9	2/ 2	1,0:12,4		0,48	0,38	0,25	0,09	41:25-144:00
10	4/ 6	1,0:13,0		0,45	0,35	0,37	0,11	24:30- 80:05
11	0/ 3	1,0:13,7		0,45	0,43	0,34	0,11	28:30- 90:45
12	4/ 7	1,0:15,2		0,20	0,58	0,42	0,16	49:35-102:00
13	2/ 3	1,0:16,5		0,22	0,82	0,42	0,40	100:35-144:00
14	4/ 8	1,0:17,3		0,20	0,86	0,51	0,34	24:30- 80:05
15	0/ 4	1,0:17,6		0,25	0,85	0,46	0,42	28:30- 90:45
16	1/ 3	1,0:18,0		0,22	0,81	0,45	0,29	44:45- 96:35
17	4/ 9	1,0:19,5	0,03	0,19	0,84	0,47	0,36	24:30- 58:30
18	3/ 4	1,0:20,7	0,03	0,18	0,88	0,50	0,41	15:05- 60:55
19	0/ 5	1,0:21,5	0,05	0,10	1,00	0,42	0,60	28:30- 54:25
20	4/10	1,0:21,6	0,05	0,08	1,08	0,40	0,55	12:45- 49:35
21	4/11	1,0:23,8	0,05	0,05	1,12	0,38	0,65	24:30- 49:35
22	1/ 4	1,0:24,0	0,08	0,04	1,11	0,19	0,71	44:45- 73:00
23	0/ 6	1,0:24,4	0,10	0,03	1,08	0,20	0,70	28:30- 54:25
24	4/12	1,0:26,0	0,15		1,20	0,21	0,67	24:30- 49:35
25	0/ 7	1,0:29,3	0,15		1,28	0,17	0,90	28:30- 54:25
26	1/ 5	1,0:30,0	0,18		1,25	0,17	0,80	24:10- 44:45
27	4/13	1,0:30,3	0,20		1,37	0,17	0,85	24:30- 36:25
28	3/ 6	1,0:31,0	0,15		1,25	0,16	0,84	27:30- 50:30
29	2/ 7	1,0:33,0	0,15		1,32	0,14	0,86	41:25-100:35
30	4/14	1,0:34,6	0,20		1,41	0,17	1,00	12:45- 30:00
31	1/ 6	1,0:36,0	0,20		1,37	0,09	0,97	24:10- 44:45
32	3/ 7	1,0:36,2	0,20		1,27	0,08	0,96	27:30- 50:30
33	4/15	1,0:38,9	0,20		1,27	0,09	0,97	12:45- 36:25
34	3/ 8	1,0:41,4	0,20		1,39	0,05	0,97	27:30- 50:30
35	1/ 7	1,0:42,0	0,20		1,40	0,04	1,00	24:10- 44:45
36	4/16	1,0:43,3	0,25		1,30	0,02	0,95	12:45- 36:25
37	3/ 9	1,0:46,5	0,25		1,40	0,02	1,00	27:30- 50:30
38	3/10	1,0:51,7	0,22		1,27		0,89	27:30- 50:30
39	4/17	1,0:51,9	0,25		1,27		0,87	12:45- 36:25
40	4/18	1,0:60,6	0,30		1,15		0,79	12:45- 36:25

Tabelle 3.11

Gemessene Extinktionswerte der Absorptionsbanden der Serien bei $0{,}5 \cdot 10^{-3}$-m MoO_4^{2-} + H_2S nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung und der Temperatur T = 11,5° C (284,5° K)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-} : $H_2S(10^{-3}m)$	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
1	1/ 2	0,5:0,70		0,01				73:35-429:55
2	3/ 4	0,5:0,80		0,04				99:00-372:40
3	3/ 5	0,5:0,96		0,07	0,01			99:00-431:45
4	2/ 3	0,5:1,02		0,11	0,01	0,01		213:40-431:00
5	1/ 3	0,5:1,05		0,10	0,01			73:35-429:55
6	3/ 6	0,5:1,12		0,13	0,02	0,01		141:20-431:45
7	3/ 7	0,5:1,28		0,18	0,04	0,02		99:00-431:45
8	2/ 4	0,5:1,36		0,20	0,04	0,03		70:30-431:00
9	1/ 4	0,5:1,40		0,19	0,05	0,02		121:20-429:55
10	3/ 8	0,5:1,44		0,21	0,06	0,03		99:00-431:45
11	4/ 1	0,5:1,56		0,21	0,05	0,04		90:10-256:50
12	3/ 9	0,5:1,60		0,22	0,08	0,05		99:00-431:45
13	2/ 5	0,5:1,70		0,24	0,12	0,09	0,01	70:30-431:00
14	3/10	0,5:2,00		0,25	0,19	0,14	0,01	99:00-431:45
15	2/ 6	0,5:2,04		0,24	0,21	0,15	0,01	70:30-431:00
16	1/ 6	0,5:2,19		0,23	0,25	0,18	0,02	73:55-429:55
17	2/ 7	0,5:2,38		0,14	0,23	0,23	0,03	118:00-431:00
18	3/11	0,5:2,40		0,12	0,29	0,24	0,03	141:20-431:45
19	1/ 7	0,5:2,63	0,01	0,15	0,30	0,30	0,06	167:40-429:55
20	2/ 8	0,5:2,72	0,01	0,09	0,30	0,28	0,06	213:40-431:00
21	3/12	0,5:2,80		0,10	0,31	0,29	0,07	99:00-261:35
22	1/ 8	0,5:3,06	0,02	0,13	0,31	0,30	0,08	121:20-429:55
23	4/ 2	0,5:3,12		0,07	0,30	0,29	0,09	90:10-213:10
24	3/13	0,5:3,20	0,02	0,05	0,33	0,33	0,10	141:20-261:35
25	1/ 9	0,5:3,50	0,02	0,04	0,39	0,33	0,13	167:40-429:55
26	3/14	0,5:4,00	0,03	0,04	0,40	0,34	0,16	99:00-261:35
27	1/10	0,5:4,38	0,02	0,04	0,40	0,34	0,21	73:35-213:35
28	4/ 3	0,5:4,68	0,02	0,03	0,46	0,32	0,23	90:10-213:10
29	1/11	0,5:5,25	0,02	0,02	0,43	0,35	0,26	73:35-167:40
30	1/12	0,5:6,13	0,03	0,01	0,48	0,34	0,28	73:35-213:35
31	4/ 4	0,5:6,24	0,02	0,01	0,55	0,30	0,35	51:50-116:20
32	3/19	0,5:8,00	0,07		0,59	0,08	0,43	221:25-372:40
33	1/15	0,5:8,75	0,11	0,01	0,57	0,05	0,41	335:15-429:55
34	4/ 6	0,5:9,62	0,08		0,62	0,02	0,45	213:10-256:50
35	4/ 7	0,5:10,92	0,09		0,63	0,01	0,46	90:10-213:10
36	4/ 8	0,5:12,64	0,10		0,64	0,01	0,47	116:20-256:50
37	4/ 9	0,5:14,43	0,08		0,64	0,01	0,47	116:20-213:10
38	4/10	0,5:15,60	0,10		0,64		0,47	116:20-213:10
39	4/11	0,5:17,55	0,09		0,64		0,48	90:10-213:10
40	4/12	0,5:19,50	0,10		0,65		0,49	90:10-159:35
41	4/13	0,5:21,45	0,12		0,65		0,48	90:10-159:35
42	4/15	0,5:27,30	0,13		0,65		0,48	51:50-116:20

Tabelle 3.12

Gemessene Extinktionswerte der Absorptionsbanden der Serien bei $0{,}5 \cdot 10^{-3}$-m MoO_4^{2-} + H_2S nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung und der Temperatur T = 30° C (303° K)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-} : $H_2S(10^{-3}m)$	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
1*	1/ 2	0,5:0,60		0,01				63:40-314:45
2	1/ 3	0,5:0,75		0,05	0,01			122:35-314:45
3*	3/ 4	0,5:0,80		0,06	0,01			120:15-312:20
4*	2/ 2	0,5:0,90		0,08	0,01	0,01		64:10-301:35
5*	4/ 5	0,5:1,00		0,11	0,01	0,01		131:20-319:35
6	1/ 5	0,5:1,05		0,13	0,03	0,01		122:35-314:45
7*	5/ 3	0,5:1,20		0,17	0,03	0,02		21:30-141:40
8*	2/ 3	0,5:1,35		0,19	0,05	0,04		64:10-301:35
9	3/ 7	0,5:1,40		0,18	0,05	0,03		61:10-312:20
10	1/ 8	0,5:1,50		0,23	0,08	0,08	0,01	63:40-314:45
11*	4/ 7	0,5:1,60		0,22	0,06	0,06	0,01	48:35-319:35
12	1/ 9	0,5:1,65		0,23	0,07	0,08	0,01	63:40-314:45
13*	3/ 9	0,5:1,80		0,24	0,10	0,11	0,01	61:10-312:20
14	1/11	0,5:1,95		0,19	0,14	0,13	0,02	63:40-314:45
15*	3/10	0,5:2,00		0,20	0,13	0,13	0,02	61:10-312:20
16	1/12	0,5:2,10		0,19	0,15	0,14	0,02	122:35-314:45
17*	2/ 5	0,5:2,25		0,20	0,18	0,19	0,03	64:10-301:35
18	3/12	0,5:2,40		0,16	0,24	0,22	0,04	120:15-312:20
19	4/ 9	0,5:2,50	0,01	0,12	0,28	0,29	0,07	131:20-319:35
20	3/13	0,5:2,60	0,01	0,07	0,28	0,27	0,06	120:15-312:20
21	1/14	0,5:2,63		0,08	0,27	0,26	0,06	122:35-314:45
22	2/ 6	0,5:2,70		0,10	0,24	0,24	0,05	64:10-212:05
23	3/14	0,5:2,80	0,02	0,05	0,33	0,32	0,11	120:15-312:20
24*	3/15	0,5:3,00	0,03	0,05	0,35	0,33	0,13	120:15-230:30
25	2/ 7	0,5:3,15	0,02	0,05	0,30	0,29	0,12	64:10-162:15
26	2/ 8	0,5:3,60	0,03		0,35	0,28	0,14	64:10- 92:15
27	5/ 7	0,5:3,75	0,03	0,04	0,36	0,34	0,14	51:35- 93:45
28	4/11	0,5:4,00	0,07	0,03	0,41	0,29	0,22	169:25-240:55
29	4/12	0,5:5,00	0,12	0,02	0,54	0,12	0,33	169:25-240:55
30	2/11	0,5:5,25	0,13		0,49	0,03	0,35	92:15-138:40
31*	4/13	0,5:6,00	0,12	0,01	0,58	0,04	0,41	169:25-240:55
32	5/11	0,5:6,75	0,09		0,59	0,02	0,43	93:45-141:40
33	4/14	0,5:7,00	0,10		0,61	0,02	0,44	131:20-192:00
34*	5/12	0,5:7,50	0,12		0,62	0,01	0,45	70:50-123:05
35	4/15	0,5:8,00	0,10		0,64		0,48	131:20-169:25
36	5/13	0,5:9,00	0,11		0,63		0,46	51:35- 93:45
37	5/14	0,5:12,00	0,14		0,64		0,46	51:35- 93:45
38	5/15	0,5:15,00	0,28		0,47		0,30	93:45-141:40

Die mit * versehenen Proben gleicher Konzentrationsverhältnisse zeigen in mehreren verschiedenen Serien gleiche Absorptionen.

Tabelle 3.13

Gemessene Extinktionswerte der Absorptionsbanden der Serien bei $0{,}5 \cdot 10^{-3}$-m MoO_4^{2-} + H_2S nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung und der Temperatur T = 61° C (334° K)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-} : $H_2S(10^{-3}m)$	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
1	5/ 1	0,5:0,33		0,01				19:35- 92:25
2	5/ 2	0,5:0,65		0,01				19:35- 92:25
3	1/ 2	0,5:0,66		0,02				43:15-166:45
4	2/ 2	0,5:0,92		0,08	0,01	0,01		79:45-197:20
5	5/ 3	0,5:0,98		0,07	0,01			38:50-122:15
6	1/ 3	0,5:0,99		0,09	0,01	0,01		43:15-166:45
7	3/ 8	0,5:1,20		0,13	0,02	0,02		41:40-216:30
8	4/ 2	0,5:1,26		0,17	0,04	0,03		20:50-146:30
9	5/ 4	0,5:1,30		0,18	0,04	0,04		19:35-142:05
10	1/ 4	0,5:1,32		0,18	0,04	0,03		43:15-189:50
11	3/ 9	0,5:1,33		0,17	0,03	0,03		41:40-216:30
12	2/ 3	0,5:1,38		0,20	0,04	0,06	0,01	79:45-197:20
13	3/10	0,5:1,60		0,20	0,04	0,06	0,01	41:40-216:30
14	5/ 5	0,5:1,63		0,21	0,06	0,05	0,01	19:35-142:05
15	1/ 5	0,5:1,65		0,22	0,07	0,09	0,02	43:15-189:50
16	2/ 4	0,5:1,84		0,21	0,06	0,07	0,02	98:15-197:20
17	3/11	0,5:1,86		0,22	0,06	0,09	0,02	41:40-216:30
18	4/ 3	0,5:1,89		0,23	0,08	0,10	0,02	20:50-191:20
19	1/ 6	0,5:1,98		0,21	0,12	0,12	0,04	43:15-120:50
20	3/12	0,5:2,12		0,17	0,12	0,14	0,04	41:40-138:55
21	2/ 5	0,5:2,30		0,15	0,20	0,19	0,08	79:45-176:50
22	1/ 7	0,5:2,31		0,13	0,24	0,21	0,10	43:15-142:15
23	5/ 6	0,5:2,44		0,15	0,22	0,24	0,09	38:50- 92:25
24	4/ 4	0,5:2,52		0,13	0,20	0,21	0,09	20:50-191:20
25	1/ 8	0,5:2,64	0,01	0,09	0,30	0,23	0,13	69:35-120:50
26	3/14	0,5:2,65	0,01	0,10	0,27	0,22	0,10	41:40-138:55
27	2/ 6	0,5:2,76	0,01	0,09	0,27	0,21	0,10	79:45-123:05
28	1/ 9	0,5:2,97	0,02	0,06	0,40	0,24	0,20	69:35- 95:00
29	4/ 5	0,5:3,15	0,03	0,06	0,37	0,27	0,18	20:50-146:30
30	2/ 7	0,5:3,22	0,03	0,03	0,41	0,25	0,22	79:45-123:05
31	5/ 7	0,5:3,25	0,03	0,04	0,38	0,30	0,19	38:50- 63:25
32	3/15	0,5:3,31	0,05	0,02	0,36	0,27	0,20	41:40-117:15
33	2/ 9	0,5:4,14	0,12		0,51	0,13	0,37	79:45-123:05
34	1/13	0,5:4,54	0,10		0,54	0,04	0,39	69:35- 95:00
35	5/ 9	0,5:4,88	0,10		0,56	0,03	0,40	38:50- 63:25
36	5/10	0,5:5,69	0,10		0,56	0,02	0,41	38:50- 63:25
37	1/15	0,5:5,78	0,10		0,55	0,01	0,40	43:15- 69:35
38	4/10	0,5:8,40	0,15		0,49		0,35	20:50- 67:30

Tabelle 3.14

Gemessene Extinktionswerte der Absorptionsbanden der Serien bei $1{,}0 \cdot 10^{-3}$-m MoO_4^{2-} + H_2S nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung und der Temperatur T = 12° C (285° K)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-} : $H_2S(10^{-3}m)$	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
1	2/ 1	1,0:0,50		0,01				113:40-310:35
2	4/ 2	1,0:0,66		0,03				68:10-117:10
3	4/ 3	1,0:0,99		0,13	0,01			49:50-117:10
4	2/ 2	1,0:1,04		0,12	0,01			113:40-310:35
5	3/ 2	1,0:1,16		0,19	0,03	0,01		98:55-340:05
6	4/ 4	1,0:1,32		0,21	0,02	0,02		24:10-117:10
7	1/ 3	1,0:1,50		0,29	0,06	0,03		101:15-434:00
8	2/ 3	1,0:1,55		0,31	0,07	0,04		113:40-310:35
9	4/ 5	1,0:1,65		0,36	0,05	0,04		49:50-117:10
10	3/ 3	1,0:1,74		0,34	0,10	0,06		98:55-340:05
11	1/ 4	1,0:1,95		0,43	0,18	0,13	0,01	101:15-434:00
12	4/ 6	1,0:1,98		0,41	0,15	0,12	0,01	49:50-117:10
13	2/ 4	1,0:2,10		0,45	0,17	0,14	0,01	113:40-310:35
14	3/ 4	1,0:2,33		0,43	0,20	0,17	0,02	142:55-340:05
15	1/ 5	1,0:2,45		0,47	0,30	0,23	0,02	101:15-434:00
16	2/ 5	1,0:2,60		0,49	0,35	0,26	0,02	113:40-310:35
17	3/ 5	1,0:2,90		0,46	0,39	0,31	0,03	142:55-314:00
18	1/ 6	1,0:2,95		0,44	0,50	0,36	0,04	101:15-434:00
19	2/ 6	1,0:3,10		0,35	0,55	0,43	0,06	113:40-310:35
20	4/10	1,0:3,30		0,30	0,63	0,43	0,05	49:50-117:10
21	1/ 7	1,0:3,45		0,25	0,60	0,48	0,08	101:15-434:00
22	3/ 6	1,0:3,50		0,19	0,60	0,51	0,09	98:55-340:05
23	2/ 7	1,0:3,65		0,19	0,66	0,52	0,09	113:40-310:35
24	1/ 8	1,0:3,90		0,19	0,67	0,60	0,13	101:15-145:35
25	2/ 8	1,0:4,15		0,16	0,69	0,63	0,17	167:05-310:35
26	1/ 9	1,0:4,40		0,15	0,70	0,68	0,17	101:15-317:15
27	3/ 8	1,0:4,65	0,02	0,09	0,72	0,71	0,22	142:55-314:00
28	2/ 9	1,0:4,70		0,05	0,73	0,67	0,21	167:05-310:35
29	1/10	1,0:4,88		0,03	0,70	0,69	0,20	101:15-145:35
30	2/10	1,0:5,20	0,05	0,02	0,75	0,58	0,28	167:05-310:35
31	3/10	1,0:5,80	0,10		0,74	0,40	0,36	261:25-340:05
32	2/11	1,0:6,20	0,16		0,78	0,31	0,40	269:30-310:35
33	3/11	1,0:6,98	0,21		0,88	0,21	0,52	261:25-340:05
34	1/13	1,0:7,80	0,25		0,86	0,18	0,51	145:35-434:00
35	3/12	1,0:8,13	0,23		0,89	0,18	0,55	189:35-314:00
36	2/13	1,0:8,30	0,27		0,90	0,16	0,56	167:05-310:35
37	1/14	1,0:8,75	0,26		0,87	0,10	0,53	145:35-434:00
38	3/13	1,0:9,30	0,26		0,89	0,08	0,57	189:35-314:00
39	2/14	1,0:9,35	0,27		0,91	0,08	0,55	167:05-310:35
40	1/15	1,0:9,75	0,29		0,89	0,04	0,55	145:35-434:00
41	3/14	1,0:10,46	0,23		0,88	0,01	0,60	189:35-314:00
42	3/15	1,0:11,63	0,26		0,84		0,59	189:35-340:05

Tabelle 3.15

Gemessene Extinktionswerte der Absorptionsbanden der Serien bei $1{,}0 \cdot 10^{-3}$-m MoO_4^{2-} + H_2S nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung und der Temperatur T = 30° C (303° K)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-} : H_2S (10^{-3}m)	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
1	4/ 1	1,0:0,52		0,01				26:00-242:55
2	5/ 1	1,0:0,56		0,01				27:30-210:15
3	1/ 0	1,0:0,70		0,03				48:30-317:00
4	3/ 1	1,0:0,93		0,11	0,02	0,01		102:45-312:05
5	4/ 2	1,0:1,04		0,19	0,03	0,01		26:00-242:55
6	5/ 2	1,0:1,12		0,17	0,02	0,01		76:55-239:30
7	1/ 1	1,0:1,40		0,25	0,05	0,03	0,01	48:30-317:00
8	4/ 3	1,0:1,56		0,29	0,06	0,04		50:30-242:55
9	5/ 3	1,0:1,68		0,36	0,09	0,07	0,01	76:55-239:30
10	1/ 2	1,0:1,78		0,30	0,08	0,06	0,01	48:30-317:00
11	3/ 2	1,0:1,86		0,36	0,11	0,08	0,01	102:45-312:05
12	4/ 4	1,0:2,08		0,36	0,10	0,08		26:00-242:55
13	1/ 3	1,0:2,10		0,43	0,23	0,16	0,02	48:30-317:00
14	2/ 1	1,0:2,28		0,42	0,20	0,14	0,02	43:40-260:00
15	5/ 4	1,0:2,30		0,46	0,18	0,15	0,02	48:10-239:30
16	4/ 5	1,0:2,60		0,45	0,21	0,19	0,02	50:30-212:45
17	3/ 3	1,0:2,79		0,46	0,33	0,30	0,05	102:45-312:05
18	1/ 4	1,0:2,80		0,43	0,38	0,33	0,05	48:30-317:00
19	5/ 5	1,0:2,80		0,47	0,34	0,32	0,05	76:55-239:30
20	4/ 6	1,0:3,25		0,38	0,41	0,32	0,04	50:30-212:45
21	5/ 6	1,0:3,50		0,37	0,43	0,41	0,06	48:10-210:15
22	3/ 4	1,0:3,72		0,34	0,52	0,49	0,13	102:45-215:50
23	4/ 7	1,0:3,90		0,20	0,57	0,56	0,13	75:30-242:55
24	5/ 7	1,0:4,20	0,03	0,10	0,65	0,69	0,20	48:10-239:30
25	1/ 6	1,0:4,30	0,05	0,07	0,62	0,65	0,25	71:20-174:15
26	4/ 8	1,0:4,55	0,05	0,07	0,62	0,65	0,22	75:30-212:45
27	3/ 5	1,0:4,65	0,05	0,08	0,67	0,66	0,27	102:45-146:30
28	5/ 8	1,0:4,90	0,16	0,05	0,83	0,36	0,34	162:25-239:30

Tabelle 3.15 (Fortsetzung)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-} : $H_2S(10^{-3}m)$	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
29	1/ 7	1,0: 5,36	0,19	0,02	0,83	0,24	0,54	148:10-219:20
30	1/ 8	1,0: 5,70	0,12		0,95	0,11	0,66	148:10-219:20
31	1/ 9	1,0: 6,40	0,25		0,90	0,13	0,59	148:10-219:20
32	4/11	1,0: 6,50	0,23		0,91	0,10	0,56	75:30-175:45
33	3/ 7	1,0: 6,51	0,22		0,94	0,08	0,61	215:50-312:05
34	2/ 3	1,0: 6,83	0,16		1,02	0,05	0,72	117:35-214:35
35	5/10	1,0: 7,00	0,30		0,95	0,03	0,57	76:55-162:25
36	1/10	1,0: 7,15	0,27		0,85	0,02	0,59	148:10-219:20
37	3/ 8	1,0: 7,44	0,31		0,87	0,01	0,58	102:45-258:35
38	4/12	1,0: 7,80	0,27		0,88	0,02	0,57	98:50-175:45
39	1/11	1,0: 8,04	0,27		0,86	0,01	0,58	71:20-219:20
40	3/ 9	1,0: 8,37	0,29		0,90		0,63	102:45-215:50
41	5/11	1,0: 8,40	0,33		0,89		0,58	76:55-210:15
42	4/13	1,0: 9,10	0,28		0,89		0,58	50:30-123:10
43	3/10	1,0: 9,30	0,33		0,87		0,59	102:45-215:50
44	5/12	1,0: 9,80	0,37		0,89		0,58	76:55-210:15
45	1/13	1,0: 9,84	0,30		0,85		0,59	71:20-174:15
46	4/14	1,0:10,40	0,30		0,87		0,58	75:30-123:10
47	1/14	1,0:10,73	0,34		0,84		0,58	148:10-219:20
48	5/13	1,0:11,20	0,40		0,88		0,57	76:55-210:15
49	2/ 5	1,0:11,38	0,20		1,02		0,70	43:40-166:20
50	5/14	1,0:12,60	0,36		0,90		0,58	48:10-112:30
51	4/15	1,0:13,00	0,33		0,88		0,61	50:30-123:10
52	2/ 6	1,0:13,65	0,23		0,95		0,67	43:40-117:35
53	5/15	1,0:14,00	0,34		0,90		0,59	48:10-112:30
54	1/16	1,0:14,30	0,37		0,87		0,59	48:30-174:15
55	2/ 7	1,0:15,93	0,29		0,99		0,62	43:40-117:35
56	1/17	1,0:16,10	0,40		0,86		0,57	148:10-219:20

Tabelle 3.16

Gemessene Extinktionswerte der Absorptionsbanden der Serien bei $1{,}0 \cdot 10^{-3}$-m MoO_4^{2-} + H_2S nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung und der Temperatur T = 62° C (335° K)

Probe Nr	Serie	molares Verhältnis MoO_4^{2-} : $H_2S(10^{-3}m)$	Extinktionen der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463	beobachtete Gleichgewichtsdauer (h:min)
1	2/ 1	1,0:0,50		0,01				95:45-270:55
2	4/ 2	1,0:0,66		0,02				21:50- 96:40
3	4/ 3	1,0:0,99		0,13	0,02	0,01		50:35-117:45
4	1/ 2	1,0:1,00		0,15	0,02	0,01		99:50-310:25
5	6/ 2	1,0:1,02		0,20	0,03	0,02		26:05-136:40
6	2/ 2	1,0:1,04		0,17	0,03	0,01		95:45-327:55
7	5/ 2	1,0:1,13		0,17	0,02	0,01		81:40-287:30
8	3/ 2	1,0:1,16		0,19	0,02	0,01		100:30-191:15
9	4/ 4	1,0:1,32		0,21	0,04	0,02		50:35-117:45
10	1/ 3	1,0:1,50		0,28	0,05	0,04	0,01	99:50-310:25
11	6/ 3	1,0:1,52		0,36	0,08	0,07	0,01	26:05-167:45
12	2/ 3	1,0:1,55		0,32	0,09	0,05	0,01	95:45-327:55
13	4/ 5	1,0:1,65		0,36	0,10	0,07	0,01	21:50-117:45
14	3/ 3	1,0:1,74		0,35	0,09	0,08	0,01	100:30-259:30
15	1/ 4	1,0:1,95		0,41	0,12	0,14	0,03	99:50-143:15
16	4/ 6	1,0:1,98		0,40	0,13	0,11	0,02	21:50-117:45
17	6/ 4	1,0:2,04		0,41	0,18	0,16	0,03	26:05-136:40
18	2/ 4	1,0:2,10		0,42	0,25	0,16	0,03	95:45-185:25
19	5/ 4	1,0:2,26		0,43	0,16	0,17	0,06	81:40-287:30
20	4/ 7	1,0:2,31		0,44	0,20	0,18	0,04	21:50-117:45
21	3/ 4	1,0:2,33		0,40	0,22	0,20	0,06	100:30-191:15
22	1/ 5	1,0:2,45		0,40	0,25	0,23	0,09	99:50-143:15
23	2/ 5	1,0:2,60		0,40	0,31	0,24	0,09	95:45-185:25
24	4/ 8	1,0:2,64		0,45	0,30	0,24	0,06	50:35-117:45
25	5/ 5	1,0:2,83		0,38	0,39	0,27	0,15	81:40-144:45
26	3/ 5	1,0:2,90		0,35	0,37	0,28	0,12	100:30-144:30
27	4/ 9	1,0:2,97		0,36	0,41	0,32	0,13	50:35-117:45
28	2/ 6	1,0:3,10		0,20	0,50	0,36	0,17	95:45-142:45
29	6/ 6	1,0:3,20		0,19	0,46	0,45	0,15	26:05- 89:55
30	4/10	1,0:3,30		0,25	0,47	0,40	0,16	21:50- 69:00
31	1/ 7	1,0:3,45		0,15	0,48	0,40	0,20	99:50-143:15
32	4/11	1,0:3,63		0,10	0,58	0,56	0,19	21:50- 96:45
33	6/ 7	1,0:3,83		0,02	0,66	0,58	0,26	26:05- 64:25
34	1/ 8	1,0:3,90	0,03	0,03	0,67	0,43	0,32	99:50-143:15
35	4/12	1,0:3,96	0,05	0,03	0,65	0,45	0,29	21:50- 96:40
36	3/ 7	1,0:4,10		0,02	0,69	0,39	0,35	100:30-144:30
37	4/13	1,0:4,29	0,05	0,01	0,73	0,42	0,34	50:35- 96:40
38	1/ 9	1,0:4,40	0,07		0,78	0,25	0,45	99:50-124:20
39	4/15	1,0:4,95	0,20		0,84	0,17	0,53	50:35- 89:00
40	6/ 9	1,0:5,10	0,20		0,97	0,16	0,65	18:20- 40:45
41	6/10	1,0:5,74	0,20		0,98	0,10	0,66	26:05- 51:40
42	6/11	1,0:6,38	0,20		0,96	0,02	0,68	18:20- 51:40

3.1.4.2 Einige Eichkurven des Systems MoO_4^{2-}/H_2S bei unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen und Versuchstemperaturen

Anhand der Meßwerte der Tabellen 3.5 bis 3.16 lassen sich nach Gleichung (2.22) für die einzelnen Absorptionsbanden der Wellenlängen 265/70, 288, 316/19, 392/94 und 460/63 Eichkurven erhalten, indem man die Extinktion gegen die H_2S-Konzentration aufträgt.

Da nicht alle Tabellenwerte nochmals in Form dieser Eichkurven erscheinen sollen, ist mit den Abbildungen 3.4 bis 3.9 eine repräsentative Auswahl getroffen worden.

Es liegen in den Abbildungen folgende Systeme vor:

Abb. 3.4 $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei 30° C

Abb. 3.5 $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei 61° C

Abb. 3.6 $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei 57° C

Abb. 3.7 $0{,}5 \cdot 10^{-3}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei 30° C

Abb. 3.8 $1{,}0 \cdot 10^{-3}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei 12° C

Abb. 3.9 $1{,}0 \cdot 10^{-3}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei 62° C

Bei einigen Systemen deuten sich für die Eichkurven der Banden bei 316/19 nm und 460/63 nm Abweichungen vom sinnvollen Kurvenverlauf an, die erhaltenen Absorptionswerte bleiben konstant oder zeigen sogar fallende Tendenz (vgl. Abb.3.6 bis 3.9 und 4.1)

Dieses Verhalten wird durch Hydrolysevorgänge an den höheren Thioanionen hervorgerufen und steht in ursächlichem Zusammenhang mit dem Auftreten einer Absorptionsbande bei 265/70 nm (vgl. Abschnitt 3.1.4.5 und Kapitel 5.3)

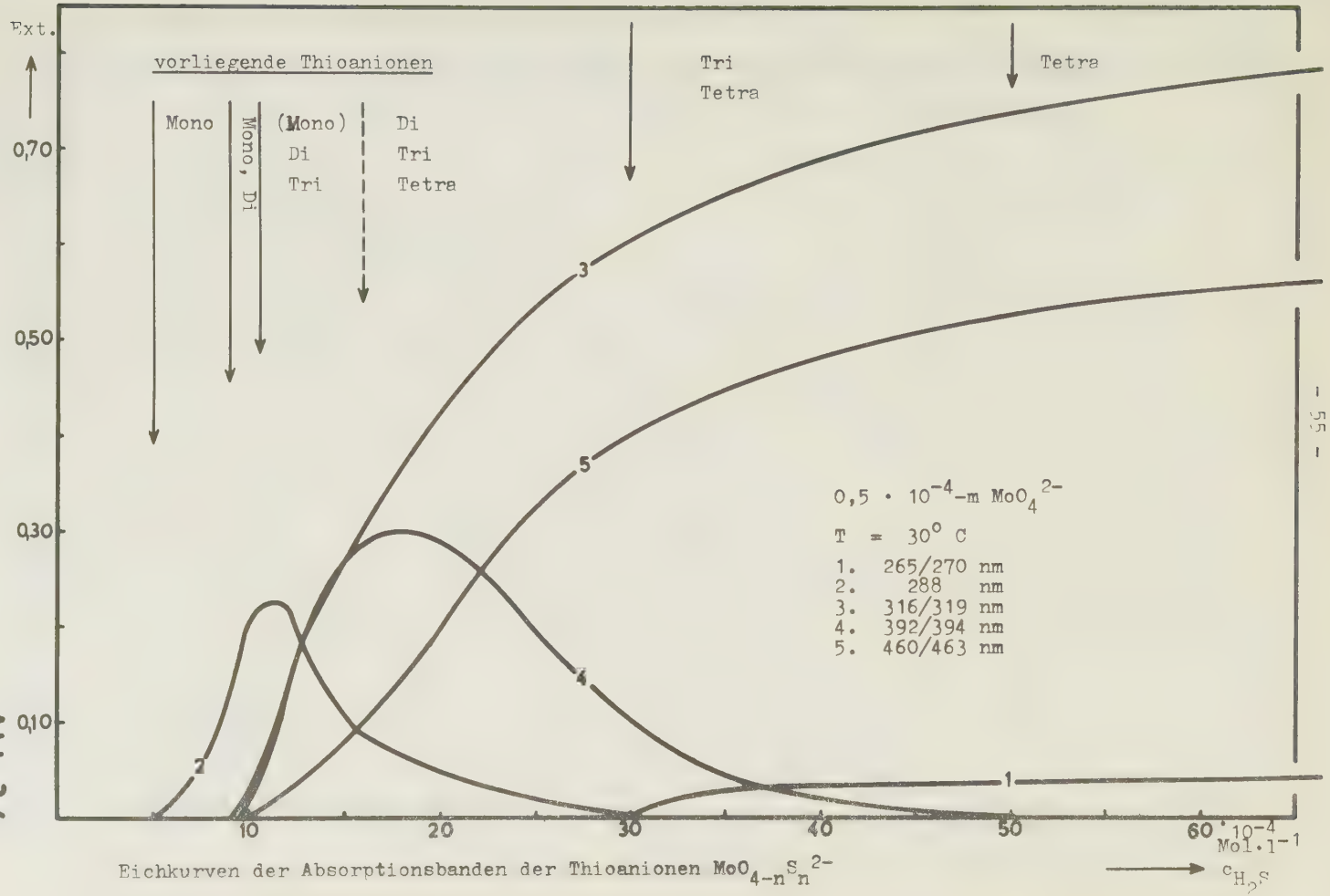
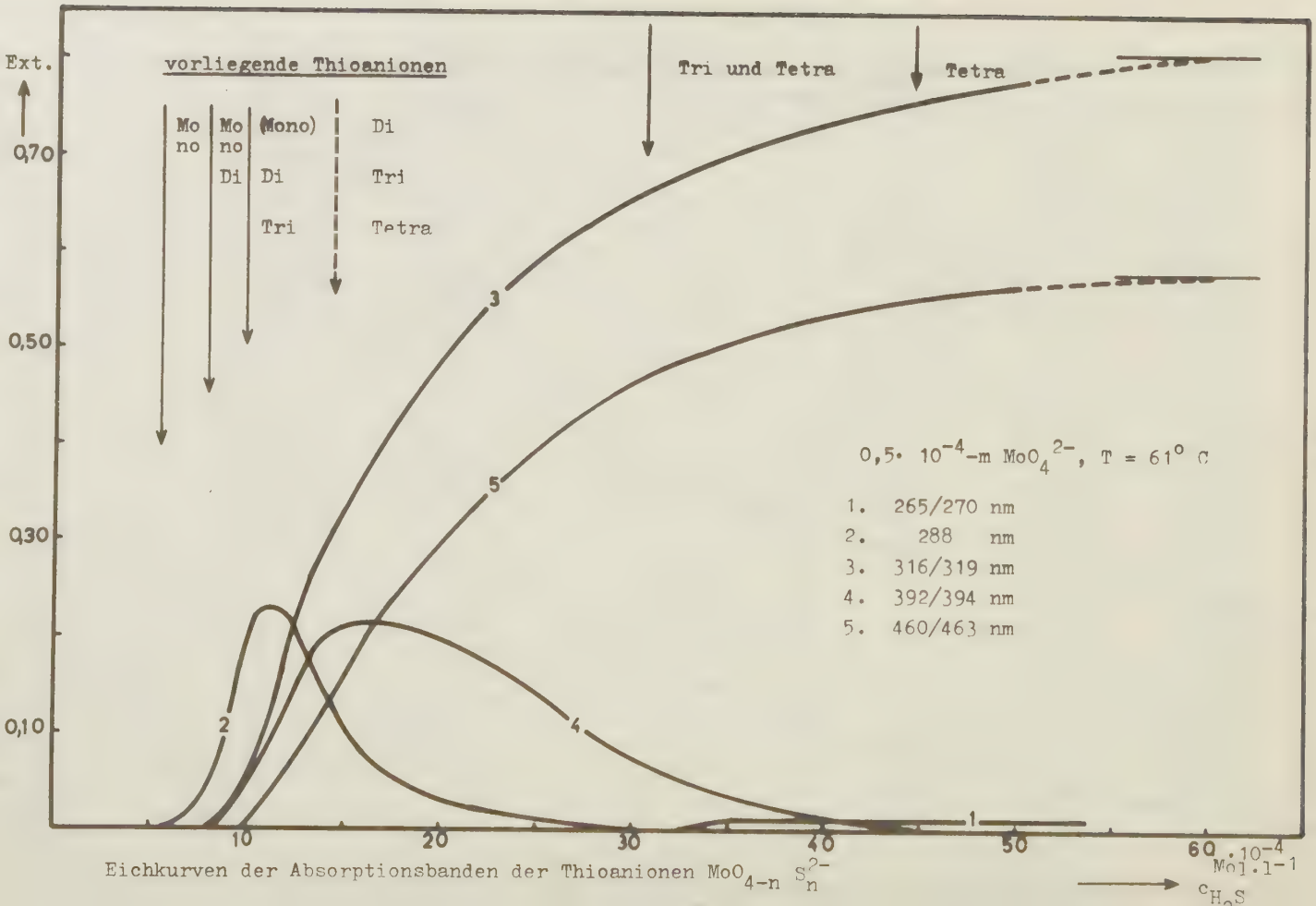
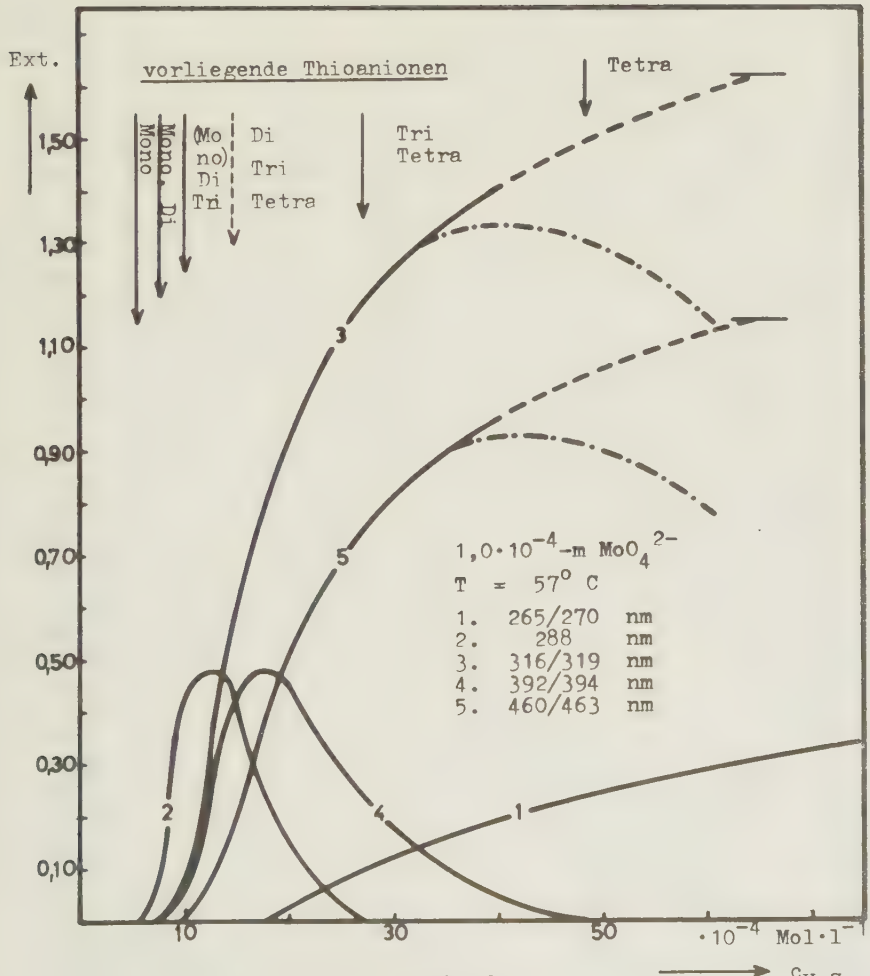


Abb 34

Eichkurven der Absorptionsbanden der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$



Eichkurven der Absorptionsbanden der Thioanionen $MoO_{4-n}\ S_n^{2-}$



Eichkurven der Absorptionsbanden der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$

Abb. 3.6

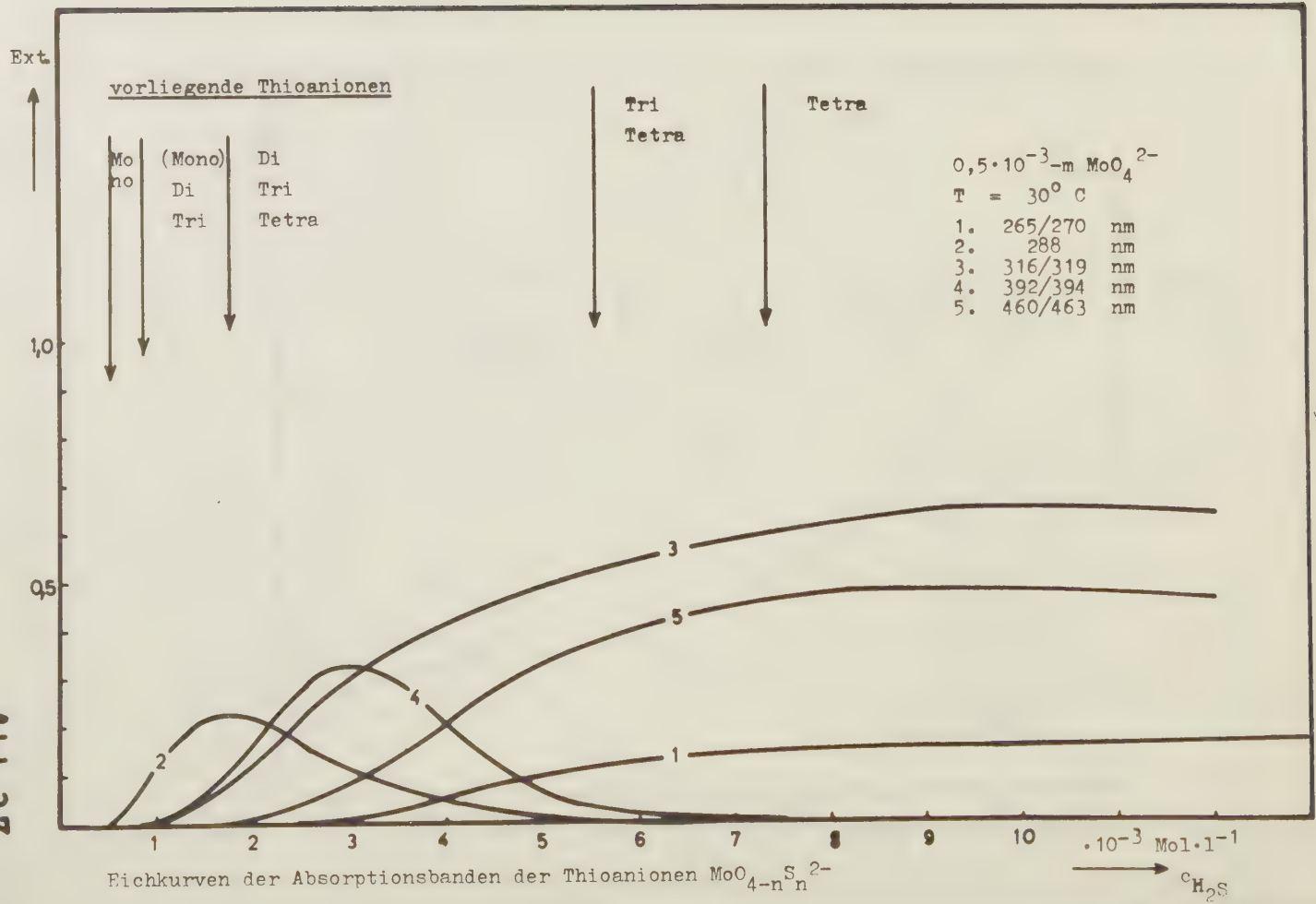


Abb. 3.7

Eichkurven der Absorptionsbanden der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$

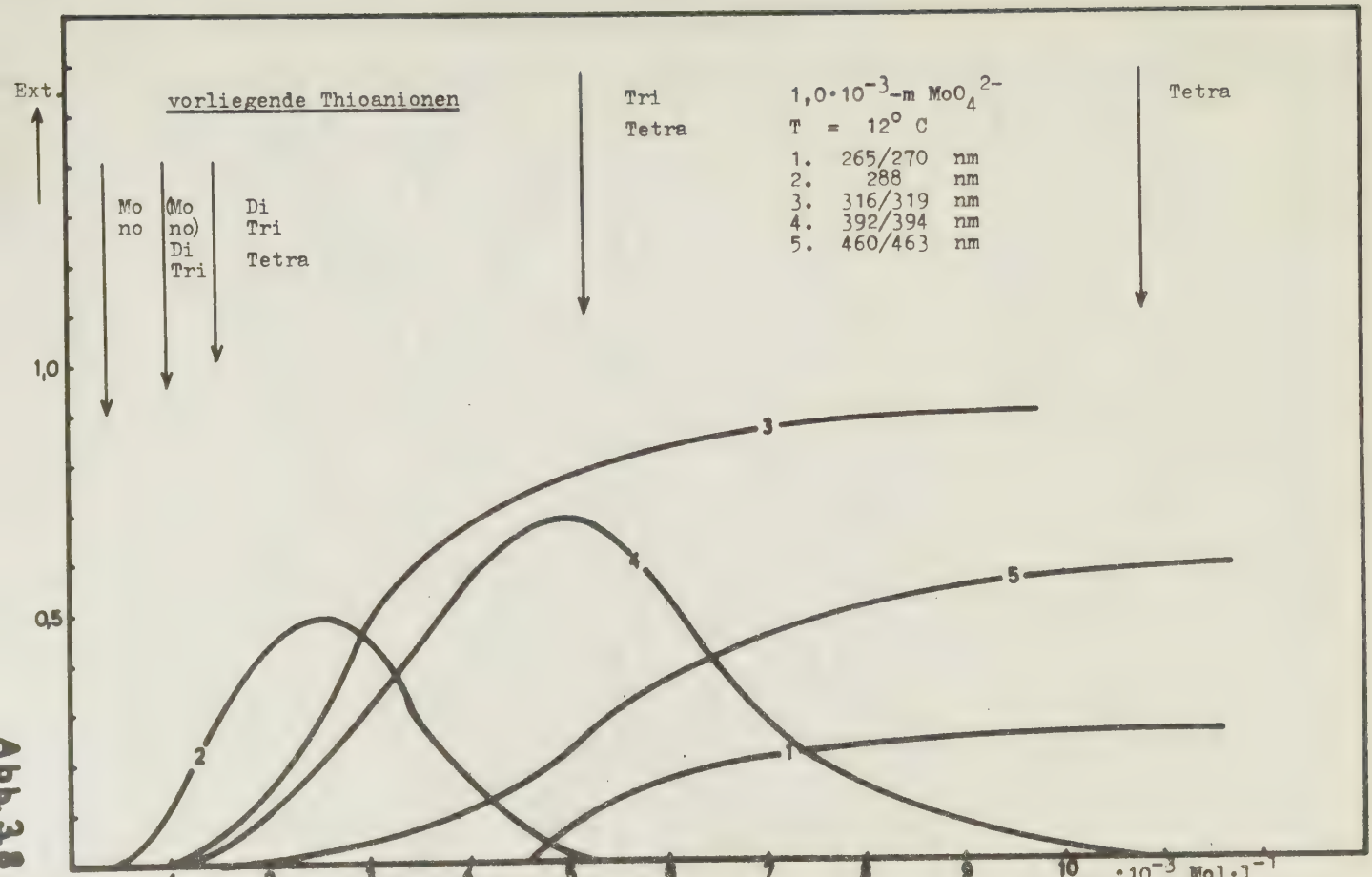


Abb. 3.8

Eichkurven der Absorptionsbanden der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$

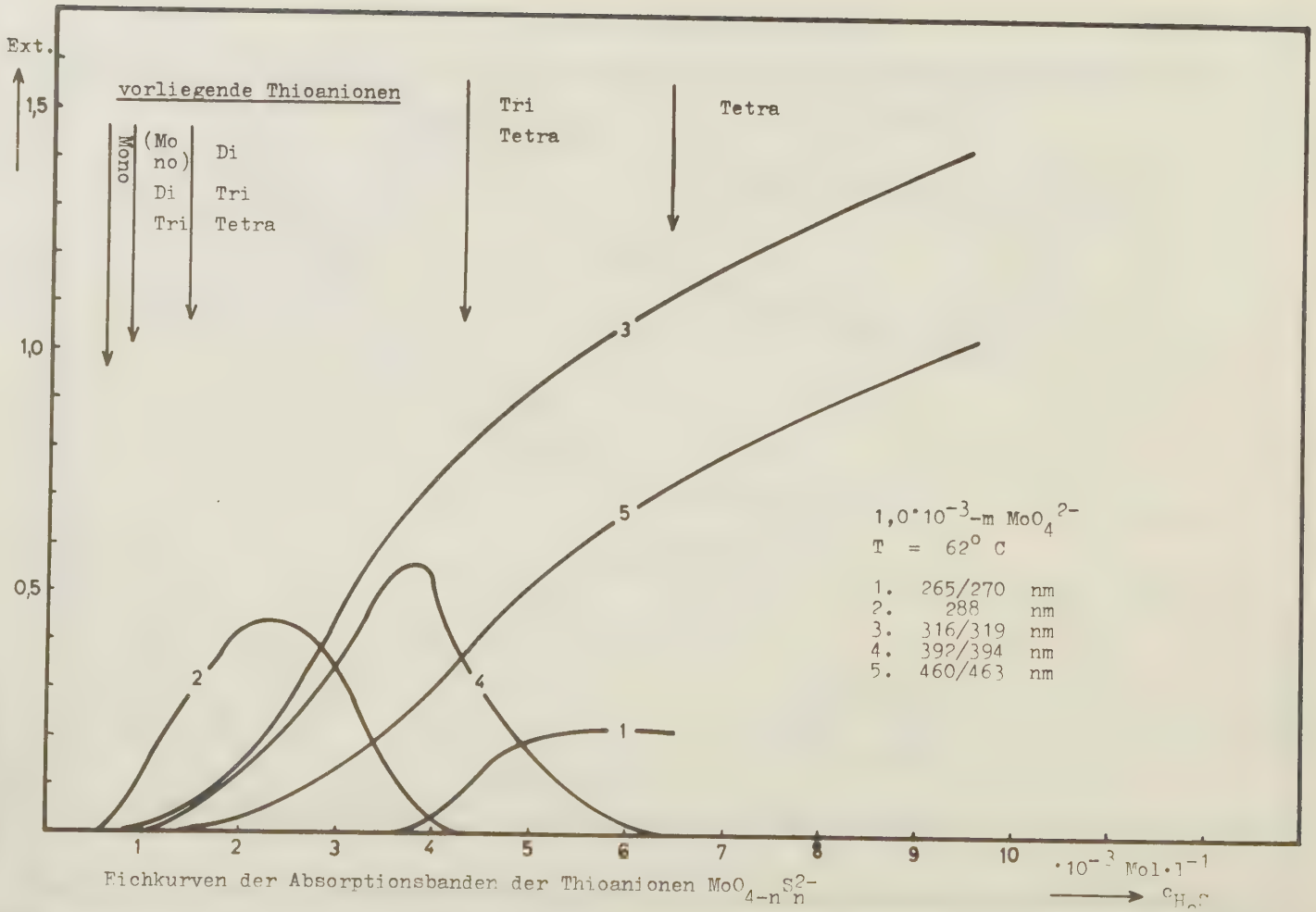


Abb 3.9

Eichkurven der Absorptionsbanden der Thioanionen $MoO_{4-n}S^{2-}_n$

3.1.4.3 Existenzbereiche der monomeren Thioanionen im Bereich 10^{-4}- und 10^{-3}- molarer Lösungen

Die Kenntnis der Existenzbereiche von Anionen in einem Stufengleichgewicht ist von Bedeutung für analytische und präparative Untersuchungs- und Abtrennungsmethoden.
Bereits im Abschnitt 3.1.3.3 wird auf die Möglichkeit der Abschätzung von Existenzbereichen der Ionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ hingewiesen, wobei Bandenveränderungen und das Auftreten von isosbestischen Punkten im zeitabhängigen Vergleich der Absorptionsspektren berücksichtigt werden.

Ähnliche Aussagen lassen sich erhalten, wenn die verschiedenen Eichkurven der Absorptionsbanden eines Systems in gemeinsamer graphischer Darstellung vorliegen (vgl. Abbildungen 3.4 bis 3.9). Aus dem Auftreten oder Verschwinden dieser Eichkurven an bestimmten Konzentrationsstellen ist leicht auf die vorliegenden Thioanionen innerhalb bestimmter Bereiche des angewandten H_2S-Überschusses zu schließen.
Diese Methode, die auch in den o.a. Abbildungen berücksichtigt wird, hat bereits in früheren Arbeiten zu qualitativen Aussagen geführt[7-9]. Dabei ist die graphische Bestimmung wesentlich schneller durchführbar als die umfangreichere Berechnung der einzelnen Bildungs- bzw. Stabilitätskonstanten für die Anionen.

Aus den Eichkurven der o.a. Systeme, der übrigen betrachteten Meßserien (siehe auch Abbildung 4.1 und Tabellen 3.4, 3.5, 3.8, 3.9, 3.11, 3.13 und 3.15) und früherer Untersuchungen[7] lassen sich die in Tabelle 3.17 zusammengestellten Existenzbereiche für die Thioanionen des Molybdäns angeben.

Es ist zu beachten, daß die aufgeführten Werte aus graphischen Darstellungen entnommen wurden und daher nicht in allen Fällen exakt mit den streuenden Meßwerten der Tabellen 3.5 bis 3.16 übereinstimmen können.

Tabelle 3.17 Existenzbereiche der Thioanionen

Meß-serie	Konzentration an MoO_4^{2-} ($Mol \cdot l^{-1}$)	Versuchstemperatur °C	Mono	Mono Di	(Mono) Di,Tri	Di,Tri Tetra	Tri Tetra	Tetra
			H_2S-Überschuß ($\cdot 10^{-4}$ $Mol \cdot l^{-1}$)					
I/1	$0,5 \cdot 10^{-4}$	11 °	5,0-8,5	8,5-9,25	9,25-17	17-30	30-53	>53
I/2	$0,5 \cdot 10^{-4}$	30 °	5,0-8,5	8,5-10,0	10,0-16	16-30	30-50	>50
I/3	$0,5 \cdot 10^{-4}$	61 °	5,5-8,0	8,0-9,75	9,75-14	14-30	30-45	>45
II/1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	10 °	6,0-8,5	8,5-10,0	10,0-17	17-32	32-60	>60
Lit.7)	$1,0 \cdot 10^{-4}$	20 °	4,0-8,5	8,5-12,0	12,0-20	20-31	31-57	>57
II/2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	30 °	5,5-8,0	8,0-10,0	10,0-15	15-30	30-50	>50
Lit.7)	$1,0 \cdot 10^{-4}$	40 °	4,5-6,5	6,5- 8,5	8,5-15	15-23	23-51	>51
II/3	$1,0 \cdot 10^{-4}$	57 °	5,5-7,0	7,0- 9,0	9,0-15	15-27	27-48	>48
			H_2S-Überschuß ($\cdot 10^{-3}$ $Mol \cdot l^{-1}$)					
III/1	$0,5 \cdot 10^{-3}$	11,5 °	0,5-0,9	0,9-	-1,4	1,4-6,5	6,5-11,0	>11,0
III/2	$0,5 \cdot 10^{-3}$	30 °	0,5-0,8	0,8-	-1,5	1,5-5,5	5,5- 7,5	> 7,5
III/3	$0,5 \cdot 10^{-3}$	61 °	0,4-0,9	0,9-	-1,4	1,4-3,3	3,3- 5,7	> 5,7
IV/1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	12 °	0,4-1,0	1,0-	-1,5	1,5-5,2	5,2-10,8	>10,8
IV/2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	30 °	0,4-0,7	0,7-	-1,7	1,7-5,5	5,5- 8,5	>8,5
IV/3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	62 °	0,5-0,8	0,8-	-1,4	1,4-4,3	4,3- 6,5	>6,5

Aus den Werten der Tabelle 3.17 folgt eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Bildung der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$; d.h. mit steigender Versuchstemperatur werden die höher geschwefelten Spezies bevorzugt gebildet. Sie reagieren aufgrund der leichter einsetzenden Hydrolyse jedoch auch schneller weiter.

Die im Gleichgewicht mit den höheren Thiospezies vorliegenden Hydrolyse-Folgeprodukte bleiben in Tabelle 3.17 unberücksichtigt, denn ihre Bildung setzt z.T. mit erheblicher Zeitverzögerung ein, während die Thioanionen bereits in den angegebenen Konzentrationsbereichen des Ligandenüberschusses vorliegen. Für präparative Zwecke bedarf es spezieller Abtrennungsverfahren auch für die hydrolytischen Folgeprodukte. Diese liegen bereits für einige Thioanionen in Form schwerlöslicher Salze vor.

Es lassen sich aus den Eichkurven und den o.a. Existenzbereichen der Tabelle 3.17 für die einzelnen Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ innerhalb bestimmter Grenzen des H_2S-Überschusses Erwartungswerte für das Vorliegen und mögliche Nachweisreaktionen angeben:

In 10^{-4}-molaren Lösungen:

MoO_3S^{2-} : liegt vor in einem Konzentrationsbereich von ca. 4- bis 17-fachem H_2S-Überschuß.

$MoO_2S_2^{2-}$: Bildung setzt ein bei ca. 8-fachem H_2S-Überschuß, und das Anion existiert bis zum 30-fachem H_2S - Überschuß.

$MoO\,S_3^{2-}$: Bildung erfolgt ab ca. 10-fachem Überschuß, das Anion ist nachweisbar bis zum 50-fachem Überschuß an H_2S.

$Mo\,S_4^{2-}$: Bildung setzt ein bei ca. 15-fachem H_2S-Überschuß, das Anion liegt im Bereich zwischen 30- und 50-fachem Überschuß nur mit $MoOS_3^{2-}$ gemischt und oberhalb davon allein vor.

In 10^{-3} - molaren Lösungen:

MoO_3S^{2-} : existiert in einem Konzentrationsbereich von ca. 0,4- bis 1,5-fachem H_2S-Überschuß.

$MoO_2S_2^{2-}$: Bildung setzt ein bei ca. 0,8-fachem H_2S-Überschuß, und das Anion liegt vor bis zum ca. 4- bis 5-fachem Überschuß.

$MoO\ S_3^{2-}$: Bildung erfolgt ab ca. 1,2-fachem H_2S-Überschuß*. Das Anion ist je nach Versuchstemperatur in einem Konzentrationsbereich von 6- bis 11-fachem H_2S-Überschuß nachweisbar.

$Mo\ S_4^{2-}$: Bildung setzt ein bei ca. 1,5-fachem H_2S-Überschuß. In einem schwer festlegbaren Konzentrationsbereich existiert nur noch $MoOS_3^{2-}$ gemeinsam mit MoS_4^{2-}, oberhalb des 6- bis 11-fachen H_2S-Überschusses liegt das höchstgeschwefelte monomere Thioanion allein vor**.

*) : Der Wert für die beginnende Bildung des $MoOS_3^{2-}$ - Ions ist nur geschätzt.

**) : Die Angabe von Erwartungsbereichen für die beiden höher geschwefelten Thioanionen ist aufgrund der Temperaturabhängigkeit der vorliegenden Nebenreaktionen sehr erschwert. Es sei daher auf die Werte in Tabelle 3.17 verwiesen.

3.1.4.4 Der Fall der vollständigen Systemumwandlung

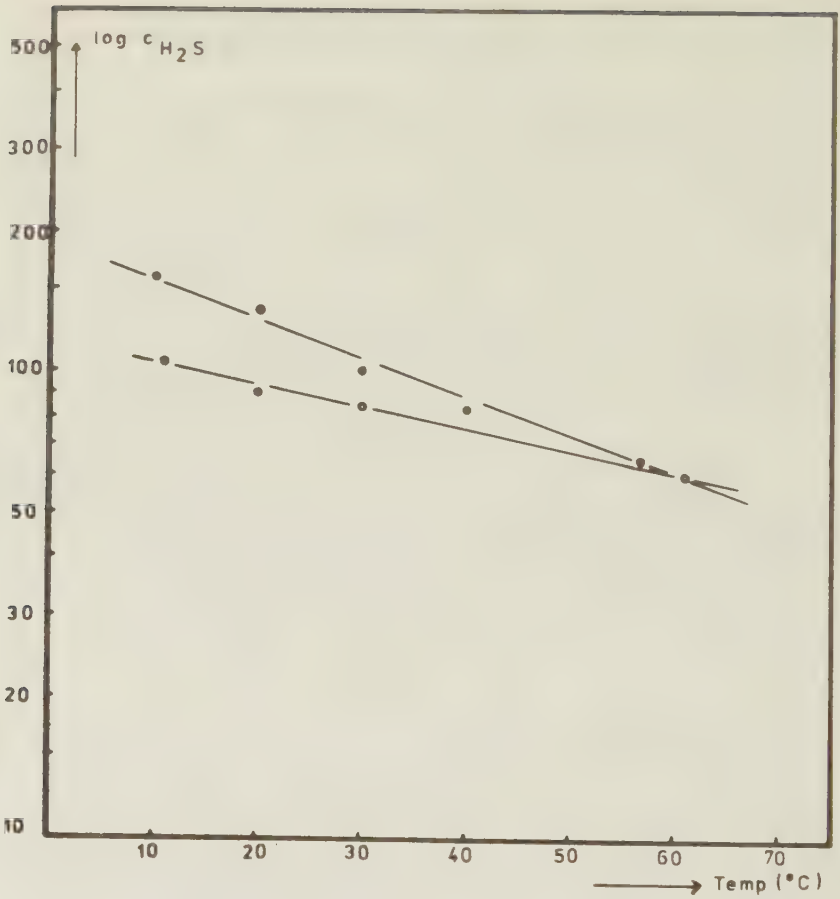
Betrachtet man die Eichkurven der Absorptionsbanden um 316 und 460 nm (vgl. Literaturangabe 7), so ist bei niederen Versuchstemperaturen (10°, 20°, 30° C) relativ leicht die Grenzkonzentration eines H_2S-Überschusses festlegbar, bei der das gesamte eingesetzte Molybdat vollständig zu Tetrathiomolybdat umgewandelt ist.

Bei höheren Versuchstemperaturen (40°, 60° C) treten durch Nebenreaktionen wie Hydrolyse und Oligomerenbildung Abweichungen vom anfänglichen Verlauf der Eichkurven auf. Es läßt sich der unbeeinflußte Verlauf im oberen Teil einer Eichkurve aufgrund der Neigungsveränderungen in ihrem unteren Teil sinnvoll annähern, solange nicht allzu starke Einflüsse durch die Nebenreaktionen vorliegen. Dies ist bei den Meßreihen im Bereich 10^{-4}-molarer Lösungen erfüllt, so daß die H_2S-Konzentrationen 100 %iger Systemumwandlung $MoO_4^{2-} \longrightarrow MoS_4^{2-}$ bestimmt werden können.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.18 aufgeführt.

Tabelle 3.18

Vollständige Umwandlung $MoO_4^{2-} \xrightarrow{H_2S} MoS_4^{2-}$
im Bereich 10^{-4}-molarer Lösungen

$0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S		$1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S	
Versuchstemperatur ° C	Grenzkonzentration an H_2S (10^{-4} Mol·l^{-1})	Versuchstemperatur ° C	Grenzkonzentration an H_2S (10^{-4} Mol·l^{-1})
11°	105	10°	160
20°7)	90	20°7)	135
30°	85	30°	100
		40°7)	82,5
61°	60	57°	65



Halblogarithmische Darstellung der H_2S - Konzentration gegen die Versuchstemperatur für den Fall der 100 %igen Umwandlung von MoO_4^{2-} ⟶ MoS_4^{2-}

- System $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S
- System $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S

Abb. 3.10

In Abbildung 3.10 sind die Daten der Tabelle 3.18 aufgetragen worden als log c_{H_2S} gegen die Versuchstemperatur. Man erhält einen linearen Funktionsverlauf, der die nachfolgenden Aussagen zuläßt:

1. Mit ansteigender Temperatur kommt es zu einer Beschleunigung der Reaktionen der Thioanionenbildung.

2. Aus dem geringer werdenden notwendigen Überschuß an H_2S und der Temperaturabhängigkeit ist auf einen endothermen Vorgang zu schließen.

3. Es ist eine klare Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten zu erwarten, so daß thermodynamische Daten des Systems MoO_4^{2-}/H_2S bestimmt werden können.

3.1.4.5 Hinweise auf neuartige Verbindungen

Das Auftreten einer Bandenschulter bei λ = 265/70 nm in spektrophotometrischen Untersuchungen der Thioanionen des Molybdäns ist bereits früher beschrieben und dem $MoOS_3^{2-}$-Ion zugeordnet worden[5,6]. Da diese Absorption nicht gleichzeitig mit den übrigen Banden des Trithiomolybdations auftritt sondern mit einer "gewissen Verzögerung", wenn im Spektrum eindeutig auch die Banden des MoS_4^{2-} nachgewiesen werden, kann seine Zuordnung nicht zutreffen.

Wie bereits in den Abschnitten 3.1.2.3 und 3.1.3.4 angedeutet, läßt sich bei höheren Versuchstemperaturen ($T > 40^{\circ}$ C), höheren Ausgangskonzentrationen an Molybdat (besonders im Bereich 10^{-3}-molarer Lösungen) und längerer Versuchsdauer in den Absorptionsspektren einiger Probelösungen eine ausgeprägte Bande bei 265/70 nm auffinden, die sich deutlich von der Polysulfidbande abhebt. Sie tritt erst auf, wenn die vorher den Anionen $MoOS_3^{2-}$ und MoS_4^{2-} zugeordneten Absorptionsbanden abgebaut oder gänzlich verschwunden sind (vgl. Abbildung 3.11).

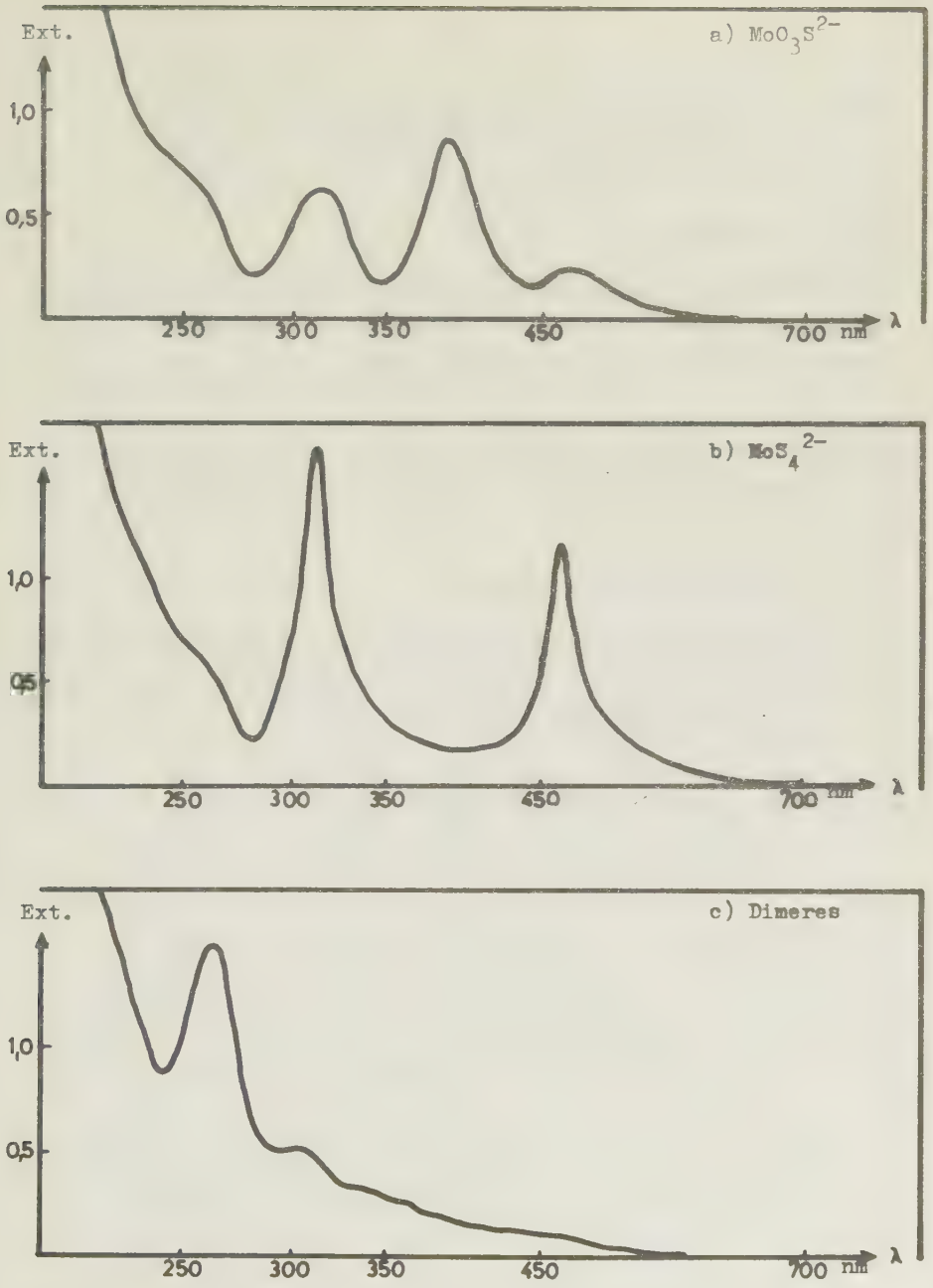
Es liegt wahrscheinlich eine neuartige diskrete Spezies vor, die nur ein Hydrolyseprodukt der höheren Thiospezies sein kann und bereits früher als Zwischenprodukt postuliert[43] aber bisher nicht im Elektronenspektrum nachgewiesen wurde.

Durch das Auftreten von isosbestischen Punkten bei 258 nm und 246 nm in Spektren 0,5 · 10^{-3}-molarer Lösung, bei denen aufgrund der Versuchsbedingungen (1 mm-Küvetten) auch die Polysulfidbande und einige Veränderungen in ihrem Absorptionsbereich ausmeßbar wurden, ist sogar auf das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen den höheren Thioanionen und diesem Folgeprodukt zu schließen. Besonders begünstigt scheint die Entstehung bei H_2S-Überschüssen zu sein, die im Gleichgewicht zunächst die Bildung von Trithio- und Tetrathiomolybdat in etwa gleichen Teilen zulassen. In Lösungen mit hoher H_2S-Konzentration, die zur Bildung von MoS_4^{2-} allein führt, dauert die hydrolytische Umwandlung länger und zeigt sich meist nur als Bandenschulter bei 265/70 nm.

Das als Dimeres postulierte Folgeprodukt liegt in den Proben je nach Konzentration zunächst als gelborange bis rotorange gefärbte klare Lösung vor und ist damit nur wenig heller als die vorausgehenden höheren Thiomolybdatanionen. Es fällt unter Entfärbung der Lösungen alsbald ein flockiger Niederschlag aus, der innerhalb mehrerer Tage und in Abhängigkeit von Konzentration und Versuchstemperatur eine Farbskala von hellgelb über gelb bis bräunlich und braun durchläuft. Dies läßt auf unterschiedlichen Wassergehalt der Produkte schließen[42].

Mögliche Strukturen von Hydrolyseprodukten werden in Kapitel 5.3 ausführlicher besprochen.

In Abbildung 3.11 sind die Absorptionsspektren der Anionen $MoOS_3^{2-}$ und MoS_4^{2-} und des Hydrolyseprodukts unter den Versuchsbedingungen im Bereich 10^{-4}-molarer Lösungen dargestellt.



Elektronenabsorptionsspektren einiger Thiomolybdatanionen
(in 10^{-4}-molaren Lösungen)

Abb. 3.11

3.2 Kinetische Untersuchungen am System MoO_4^{2-}/H_2S in verdünnter wäßriger Lösung mittels spektrophotometrischer Methoden

3.2.1 Allgemeines

Für die kinetischen Untersuchungen gelten sinngemäß viele Einzelheiten, die in Abschnitt 3.1 für die Gleichgewichtsuntersuchungen bereits besprochen worden sind.

Aus der zeitlichen Veränderung der Konzentrationen der einzelnen Spezies im Reaktionsgemisch, repräsentiert durch die Höhe ihrer Absorptionsbanden, sollen RG-Konstanten bestimmt werden, um weitere kinetische Daten des Systems zu ermitteln.

3.2.1.1 Beschreibung des Systems

Die Teilschritte des in Gleichung (3.2) beschriebenen Reaktionssystems lassen sich unter Einführung der RG-Konstanten k_{ri} statt der Gleichgewichtskonstanten K_i formulieren als:

(3.4)
$$MoO_4^{2-} + H_2S \underset{\overleftarrow{k_{r1}}}{\overset{\overrightarrow{k_{r1}}}{\rightleftharpoons}} MoO_3S^{2-} + H_2O$$

$$MoO_3S^{2-} + H_2S \underset{\overleftarrow{k_{r2}}}{\overset{\overrightarrow{k_{r2}}}{\rightleftharpoons}} MoO_2S_2^{2-} + H_2O$$

$$MoO_2S_2^{2-} + H_2S \underset{\overleftarrow{k_{r3}}}{\overset{\overrightarrow{k_{r3}}}{\rightleftharpoons}} MoO\,S_3^{2-} + H_2O$$

$$MoO\,S_3^{2-} + H_2S \underset{\overleftarrow{k_{r4}}}{\overset{\overrightarrow{k_{r4}}}{\rightleftharpoons}} Mo\,S_4^{2-} + H_2O$$

Für die Bruttoreaktion gilt:

$$(3.5) \qquad MoO_4^{2-} + n\,H_2S \underset{k_r}{\overset{k_r}{\rightleftharpoons}} MoO_{4-n}S_n^{2-} + n\,H_2O$$

Die RG-Konstante der Gesamtreaktion ergibt sich als das Produkt der RG-Konstanten der Einzelvorgänge.

3.2.1.2 Auswahl des geeigneten Spektralbereichs

Es wird, wie in Abschnitt 3.1.1.2 näher ausgeführt, der Bereich des Elektronenabsorptionsspektrums zwischen λ = 220 nm und λ = 700 nm benutzt.

3.2.2 Experimentelles

3.2.2.1 Zusammensetzung und Darstellung der Reaktionslösungen

Um das System in gleicher Weise wie bei den thermodynamischen Untersuchungen experimentell zu erfassen, wurden gleichartige Lösungszusammensetzungen (vgl. Abschnitt 3.1.2.1) im Bereich 10^{-3}- und 10^{-4}-molarer Molybdatkonzentrationen gewählt. Da sich nach Gleichung (2.36) die Reaktionsordnung der Thioanionen im System (3.4) bestimmen läßt, wurden die Messungen bei hohem H_2S-Überschuß, etwa 1000- bzw. 100-fach, durchgeführt.

Das entsprechende Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsordnung der H_2S-Konzentration läßt sich aus meßtechnischen Gründen nicht anwenden, doch wurde bereits in früheren Untersuchungen diese Teilreaktion als von 1. Ordnung in H_2S bestimmt[14].

Zur Darstellung der Reaktionslösungen wurden die gleichen Substanzen und Stammlösungen wie in Abschnitt 3.1.2.2 verwendet (vgl. auch Tabelle 3.19).

3.2.2.2 Beobachtungen und Meßdauer

Die Farbskala einer Probelösung, die während der Reaktion durchlaufen wird, ist in Abschnitt 3.1.2.3 aufgeführt. Untersuchungen bei höherer Versuchstemperatur wurden dadurch erschwert, daß anfangs die Proben aufgrund des hohen H_2S-Überschusses stark gasten.
Im Bereich 10^{-3}-molarer Lösungen kam es neben der Ausbildung der bekannten Thioanionen auch zur Entstehung des bereits erwähnten Hydrolyseprodukts (vgl. Abschnitt 3.1.4.5).
Aufgrund der relativ kurzen Meßdauer blieben alle farbigen Lösungen klar mit Ausnahme der Probe $1{,}0 \cdot 10^{-3}$-m Molybdat + H_2S bei ca. 60° C, die im Endstadium der Reaktionsbeobachtung einen Farbwechsel von dunkelrot nach braunrot zeigte und eine deutliche Trübung aufwies.
Die Reaktionslösungen wurden über einen Zeitraum von einigen Minuten bis zu wenigen Stunden in kurzen Zeitabständen mit einem Spektrophotometer der Fa. BECKMANN vom Typ DK 2 untersucht.

3.2.3 Durchführung der Untersuchungen

3.2.3.1 Spektrale Daten, Bandenzuordnung und Spektrenauswertung

Es wird in vollem Umfang auf die Ausführungen in den Abschnitten 3.1.3.2 , 3.1.3.4 und 3.1.3.6 verwiesen.

3.2.3.2 Versuchsbedingungen der Proben

Es wurden 12 Proben zur kinetischen Untersuchung der Reaktionen von MoO_4^{2-} mit H_2S im Bereich 10^{-4}-molarer (0,5 und 1,0) und 10^{-3}-molarer (0,5 und 1,0) Molybdatlösungen bei jeweils drei verschiedenen Versuchstemperaturen (etwa 10°, 30°, 60° C) beobachtet. Ihre Zusammensetzung ist in Tabelle 3.19 angegeben.
Es wurden gleiche Volumina von Stammlösungen (= 1/10 Reaktionslösung) mit frisch bereitetem H_2S-Wasser aufgefüllt und vom Zeitpunkt des Zusammengebens die Versuchsdauer gemessen. Die H_2S-Konzentration in allen Proben betrug somit 9/10 einer gesättigten wäßrigen Lösung und war 0,09-molar.

Im Bereich 10^{-4}-molarer Ausgangslösungen liegt der H_2S-Überschuß bei 1000- bis 2000-fach, im Bereich 10^{-3}-molarer Ausgangslösungen bei 100- bis 200-fach, so daß für die Auswertung die Bedingungen der Gleichung (2.36) erfüllt sein sollten.

Die Art der zeitabhängigen Veränderungen im Spektrum einer Probe läßt sich beispielsweise aus Abbildung 3.1 erkennen, wenn sinngemäß statt der verschiedenen Proben unterschiedlicher H_2S-Konzentrationen zu einer bestimmten Zeit nunmehr nur eine Probe nach unterschiedlichen Meßzeiten aufgetragen wird.

Tabelle 3.19

Versuchsbedingungen der Proben zur kinetischen Untersuchung der Reaktionen von MoO_4^{2-} mit H_2S

Meß-reihe	Konzentration an MoO_4^{2-} ($Mol \cdot l^{-1}$)	Versuchstemperatur °C	Neutralsalzzusatz NaCl	Zusatz von NaOH	Konzentration an H_2S
I/1	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$	11,5°	in	in	in
I/2	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$	30 °	allen	allen	allen
I/3	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$	58 °	Meß-	Meß-	Meß-
II/1	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	11,5°	rei-	rei-	rei-
II/2	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	30 °	hen	hen	hen
II/3	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	58 °			
III/1	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	11,5°	10^{-1}	10^{-3}	$9 \cdot 10^{-2}$
III/2	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	30 °	Mol·	Mol·	Mol·
III/3	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	58 °	l^{-1}	l^{-1}	l^{-1}
IV/1	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	11,5°			
IV/2	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	30 °			
IV/3	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	58 °			

3.2.4 Meßergebnisse

Mittels der in den Abschnitten 3.1.3.4 bis 3.1.3.6 angegebenen Auswertungsmethoden wurden die zeitabhängigen Absorptionswerte der Proben erhalten und in den Tabellen 3.20 - 3.31 zusammengestellt.

Ein weiteres wichtiges Versuchsergebnis ist die erneute Bestimmung der Extinktionskoeffizienten für die Banden des MoS_4^{2-}-Ions unter Versuchsbedingungen. Diese ε -Werte werden bei den Konzentrationsberechnungen im nächsten Kapitel benötigt.
Sie lassen sich bei den durchgeführten kinetischen Untersuchungen leicht erhalten, da einige Proben bis zur Einstellung des Endzustands der Reaktion $MoO_4^{2-} \longrightarrow MoS_4^{2-}$ verfolgt wurden und aufgrund der relativ kurzen Meßdauer die Veränderung des optischen Untergrunds nur geringfügig und leicht zu extrapolieren war.

Die Extinktionskoeffizienten lauten:

$$\varepsilon^{316}_{MoS_4^{2-}} = 1{,}62 \cdot 10^4 \quad (l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1})$$

und

$$\varepsilon^{467}_{MoS_4^{2-}} = 1{,}15 \cdot 10^4 \quad (l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1})$$

und stimmen mit früheren Angaben relativ gut überein[7,48,49].

Tabelle 3.20

Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden

für die Probe 0,5 · 10^{-4}-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 11,5° C

Nr	Meßzeit	Extinktion der Banden (nm) bei				
	(h:min:sec)	265/ 270	288	316/ 319	392/ 394	460/ 463
1	0:01:00		0,07	0,34	0,17	
2	0:11:00		0,05	0,33	0,26	0,04
3	0:36:00		0,03	0,35	0,33	0,09
4	0:56:00		0,02	0,37	0,36	0,12
5	1:16:00		0,02	0,38	0,38	0,14
6	1:51:00		0,02	0,41	0,38	0,18
7	2:31:00		0,02	0,44	0,37	0,21
8	3:11:00		0,01	0,46	0,35	0,24
9	3:51:00		0,01	0,48	0,33	0,27
10	5:09:00			0,53	0,28	0,32
11	6:01:00			0,57	0,25	0,35
12	6:42:00			0,59	0,23	0,38
13	7:56:00	0,01		0,63	0,20	0,42
14	9:42:00	0,02		0,68	0,14	0,47

Tabelle 3.21

Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden für die Probe 0,5 · 10^{-4}-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 30° C

Nr	Meßzeit	Extinktion der Banden (nm) bei				
	(h:min:sec)	265/ 270	288	316/ 319	392/ 394	460 463
1	0:01:45		0,09	0,33	0,20	0,01
2	0:13:45		0,06	0,37	0,36	0,12
3	0:26:45		0,04	0,41	0,36	0,18
4	0:39:45		0,03	0,46	0,33	0,23
5	0:53:45		0,02	0,50	0,28	0,29
6	1:16:45		0,02	0,57	0,20	0,36
7	1:33:45		0,01	0,62	0,16	0,41
8	2:01:45			0,69	0,09	0,47
9	2:21:45			0,72	0,06	0,51
10	2:41:45	0,01		0,75	0,03	0,54
11	3:01:45	0,01		0,77	0,02	0,56
12	3:21:45	0,01		0,78	0,01	0,57
13	3:41:45	0,02		0,81		0,58
14	4:01:45	0,02		0,81		0,58
15	4:21:45	0,02		0,81		0,58
16	4:41:45	0,02		0,81		0,58
17	5:21:45	0,02		0,81		0,58
18	6:31:45	0,03		0,81		0,57

Tabelle 3.22

Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden

für die Probe $0,5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 58° C

Nr	Meßzeit	Extinktion der Banden (nm) bei				
	(h:min:sec)	265/ 270	288	316/ 319	392/ 394	460/ 463
1	0:04:00		0,10	0,36	0,29	0,06
2	0:08:00		0,09	0,41	0,37	0,15
3	0:12:00		0,07	0,45	0,35	0,22
4	0:16:00		0,05	0,50	0,29	0,28
5	0:20:00		0,04	0,56	0,23	0,34
6	0:24:00		0,03	0,63	0,18	0,41
7	0:28:00		0,01	0,68	0,13	0,46
8	0:32:00		0,01	0,72	0,08	0,50
9	0:36:00			0,75	0,05	0,53
10	0:40:00	0,01		0,79	0,03	0,56
11	0:44:00	0,01		0,79	0,01	0,57
12	0:48:00	0,01		0,81		0,58
13	0:52:00	0,02		0,81		0,58
14	0:56:00	0,02		0,81		0,58
15	1:00:00	0,02		0,81		0,58

Tabelle 3.23

Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden

für die Probe $1,0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 11,5° C

Nr	Meßzeit	Extinktion der Banden (nm) bei				
	(h:min:sec)	265/ 270	288	316/ 319	392/ 394	460/ 463
1	0:01:30		0,15	0,66	0,37	0,02
2	0:11:30		0,13	0,65	0,52	0,09
3	0:26:30		0,11	0,66	0,63	0,15
4	0:56:30		0,08	0,70	0,73	0,22
5	1:11:30		0,07	0,71	0,75	0,25
6	1:31:30		0,04	0,73	0,77	0,29
7	1:51:30		0,03	0,75	0,77	0,32
8	2:16:30		0,02	0,77	0,77	0,34
9	2:56:30		0,01	0,81	0,74	0,38
10	3:36:30			0,84	0,71	0,42
11	4:36:30			0,89	0,67	0,47
12	5:44:30			0,93	0,61	0,53
13	6:36:30			0,98	0,57	0,58
14	7:17:30			1,02	0,54	0,62
15	8:31:30			1,09	0,49	0,68
16	10:17:30			1,16	0,41	0,75

Tabelle 3.24

Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden für die Probe $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 30° C

Nr	Meßzeit	Extinktion der Banden (nm) bei				
		265/		316/	392/	460
	(h:min:sec)	270	288	319	394	463
1	0:01:30		0,15	0,65	0,38	0,03
2	0:15:30		0,09	0,69	0,73	0,22
3	0:28:00		0,07	0,74	0,77	0,31
4	0:41:00		0,05	0,79	0,74	0,37
5	0:55:00		0,04	0,85	0,70	0,43
6	1:10:00		0,03	0,90	0,65	0,48
7	1:28:00		0,01	0,94	0,58	0,54
8	1:43:00			0,98	0,54	0,59
9	2:08:00			1,06	0,47	0,67
10	2:28:00			1,12	0,41	0,73
11	2:48:00			1,18	0,36	0,78
12	3:08:00			1,24	0,31	0,84
13	3:28:00			1,30	0,26	0,89
14	3:48:00			1,35	0,21	0,94
15	4:08:00	0,02		1,42	0,17	1,00
16	4:28:00	0,05		1,48	0,14	1,02
17	4:48:00	0,05		1,51	0,08	1,06
18	5:08:00	0,05		1,54	0,06	1,09
19	5:28:00	0,05		1,56	0,03	1,12
20	5:48:00	0,05		1,59	0,02	1,14
21	6:08:00	0,05		1,59		1,13
22	6:58:00	0,05		1,62		1,15
23	7:53:00	0,05		1,61		1,13

Tabelle 3.25

Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden

für die Probe $1,0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 58° C

Nr	Meßzeit	Extinktion der Banden (nm) bei				
	(h:min:sec)	265/ 270	288	316/ 319	392/ 394	460/ 463
1	0:02:30		0,18	0,68	0,48	0,07
2	0:06:30		0,12	0,73	0,73	0,25
3	0:10:30		0,09	0,81	0,74	0,36
4	0:14:30		0,08	0,90	0,69	0,45
5	0:18:30		0,06	0,95	0,60	0,53
6	0:22:30		0,04	1,02	0,53	0,60
7	0:26:30		0,03	1,08	0,48	0,66
8	0:30:30		0,02	1,13	0,42	0,71
9	0:34:30		0,01	1,19	0,37	0,76
10	0:38:30			1,25	0,32	0,81
11	0:42:30	0,03		1,29	0,28	0,86
12	0:46:30	0,03		1,34	0,24	0,90
13	0:50:30	0,03		1,38	0,20	0,94
14	0:54:30	0,03		1,42	0,16	0,98
15	0:58:30	0,03		1,46	0,14	1,01
16	1:02:30	0,05		1,49	0,10	1,04
17	1:06:30	0,05		1,53	0,07	1,06
18	1:10:30	0,17		1,45	0,03	0,98

Tabelle 3.26

Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden

für die Probe $5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 11,5° C

Nr	Meßzeit	Extinktion den Banden (nm) bei				
	(h:min:sec)	265/ 270	288	316/ 319	392/ 394	460/ 463
1	0:01:30		0,07	0,30	0,18	0,01
2	0:11:30		0,06	0,30	0,27	0,05
3	0:21:30		0,06	0,31	0,31	0,07
4	0:31:30	0,01	0,05	0,31	0,33	0,08
5	0:41:30	0,02	0,05	0,32	0,35	0,10
6	1:11:30	0,04	0,03	0,33	0,37	0,13
7	1:31:30	0,04	0,02	0,34	0,38	0,14
8	2:11:30	0,06		0,36	0,37	0,16
9	2:56:30	0,08		0,39	0,37	0,17
10	4:11:30	0,08		0,40	0,33	0,20
11	5:11:30	0,10		0,42	0,31	0,23
12	5:46:30	0,10		0,42	0,29	0,24
13	6:26:30	0,10		0,44	0,28	0,26
14	7:06:30	0,13		0,45	0,26	0,27

Tabelle 3.27

Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden

für die Probe $5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 30° C

Nr	Meßzeit	Extinktion der Banden (nm) bei				
	(h:min:sec)	265/ 270	288	316/ 319	392/ 394	460 463
1	0:11:00	0,02	0,06	0,32	0,34	0,08
2	0:21:00	0,02	0,04	0,33	0,39	0,11
3	0:31:00	0,04	0,04	0,34	0,38	0,14
4	0:46:00	0,05	0,02	0,36	0,36	0,16
5	0:56:00	0,06	0,02	0,38	0,34	0,18
6	1:11:00	0,06		0,39	0,32	0,20
7	2:06:00	0,10		0,44	0,21	0,27
8	2:46:00	0,12		0,47	0,15	0,31
9	3:26:00	0,14		0,49	0,10	0,33
10	4:06:00	0,16		0,51	0,08	0,35
11	4:46:00	0,17		0,52	0,06	0,36

Tabelle 3.28

Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden für die Probe $5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 58° C

Nr	Meßzeit	Extinktion der Banden (nm) bei				
	(h:min:sec)	265/ 270	288	316/ 319	392/ 394	460/ 463
1	0:05:00		0,07	0,30	0,31	0,07
2	0:10:00	0,01	0,05	0,33	0,36	0,14
3	0:15:00	0,02	0,03	0,37	0,31	0,19
4	0:20:00	0,04	0,02	0,40	0,25	0,23
5	0:25:00	0,05	0,02	0,43	0,20	0,27
6	0:30:00	0,07		0,45	0,16	0,30
7	0:35:00	0,07		0,47	0,12	0,32
8	0:40:00	0,08		0,48	0,10	0,33
9	0:45:00	0,08		0,49	0,08	0,35
10	0:50:00	0,09		0,50	0,06	0,36
11	1:00:00	0,09		0,52	0,04	0,38
12	1:10:00	0,10		0,53	0,02	0,39
13	1:20:00	0,10		0,54	0,01	0,40
14	1:30:00	0,11		0,56		0,40
15	1:40:00	0,11		0,56		0,41
16	2:00:00	0,11		0,57		0,42
17	2:20:00	0,11		0,57		0,42
18	2:40:00	0,12		0,57		0,42
19	3:00:00	0,12		0,57		0,42
20	4:00:00	0,13		0,56		0,41
21	5:45:00	0,15		0,52		0,37
22	7:00:00	0,18		0,51		0,35

Tabelle 3.29

Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden für die Probe $10 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 11,5° C

Nr	Meßzeit (h:min:sec)	Extinktion der Banden (nm) bei 265/270	288	316/319	392/394	460/463
1	0:01:30		0,06	0,60	0,42	0,04
2	0:11:30		0,03	0,59	0,60	0,12
3	0:26:30	0,05	0,02	0,61	0,70	0,17
4	0:46:30	0,08	0,01	0,64	0,75	0,21
5	1:06:30	0,10		0,65	0,77	0,24
6	1:26:30	0,10		0,66	0,77	0,27
7	1:51:30	0,12		0,67	0,74	0,29
8	2:31:30	0,15		0,71	0,69	0,33
9	3:11:30	0,16		0,73	0,63	0,37
10	3:51:30	0,19		0,75	0,56	0,40
11	4:31:30	0,21		0,77	0,50	0,42
12	5:01:30	0,22		0,78	0,46	0,44
13	5:41:30	0,24		0,80	0,41	0,46
14	6:21:30	0,24		0,82	0,37	0,48

Tabelle 3.30

Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden

für die Probe $10 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 30° C

Nr	Meßzeit	Extinktion der Banden (nm) bei				
	(h:min:sec)	265/ 270	288	316/ 319	392/ 394	460/ 463
1	0:03:00		0,08	0,57	0,45	0,07
2	0:23:00	0,05	0,05	0,73	0,68	0,33
3	0:33:00	0,08	0,03	0,78	0,60	0,41
4	0:43:00	0,10		0,83	0,53	0,46
5	1:03:00	0,14		0,85	0,37	0,54
6	1:13:00	0,20		0,86	0,28	0,57
7	1:33:00	0,22		0,89	0,18	0,61
8	1:58:00	0,25		0,91	0,12	0,64
9	2:33:00	0,29		0,92	0,07	0,66
10	3:13:00	0,32		0,92	0,05	0,66
11	3:48:00	0,33		0,92	0,03	0,66
12	4:13:00	0,35		0,93	0,02	0,66
13	4:43:00	0,38		0,93		0,66
14	5:18:00	0,39		0,93		0,66

Tabelle 3.31

Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden

für die Probe $10 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 58° C

Nr	Meßzeit	Extinktion der Banden (nm) bei				
	(h:min:sec)	265/ 270	288	316/ 319	392/ 394	460/ 463
1	0:06:30	0,07		0,61	0,70	0,19
2	0:11:30	0,15		0,69	0,68	0,33
3	0:16:30	0,18		0,75	0,48	0,43
4	0:26:30	0,26		0,85	0,20	0,57
5	0:36:30	0,32		0,87	0,10	0,62
6	0:46:30	0,31		0,86	0,05	0,60
7	0:56:30	0,35		0,87	0,03	0,60
8	1:06:30	0,38		0,87	0,01	0,60
9	1:16:30	0,41		0,87		0,60
10	1:26:30	0,44		0,87		0,60
11	1:46:30	0,48		0,85		0,58
12	2:06:30	0,53		0,84		0,58
13	2:26:30	0,54		0,84		0,58
14	2:46:30	0,56		0,84		0,58
15	3:16:30	0,59		0,85		0,58

4. Auswertung der Versuchsergebnisse

Die in den Tabellen 3.5 - 3.16 und 3.19 bis 3.30 aufgeführten Meßergebnisse thermodynamischer und kinetischer Untersuchungen sollen zur Berechnung entsprechender Daten dienen, die das System MoO_4^{2-}/H_2S in verdünnter wäßriger Lösung charakterisieren.

4.1. Thermodynamische Betrachtung

Aus den erhaltenen Meßwerten der Tabellen 3.5 - 3.10 bzw. 3.11 bis 3.16, den Abbildungen 3.4 bis 3.6 bzw. 3.7 bis 3.10 und den Angaben über Existenz- und Erwartungswerte der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ geht eindeutig hervor, daß eine Unterteilung in Bereiche 10^{-4}- und 10^{-3}-molarer Lösungen notwendig ist. Diese ist auch bei der mathematischen und graphischen Auswertung des Systems zu beachten, da die benutzten Näherungsverfahren die Bestimmung von Stabilitätskonstanten nur in den Grenzen festgelegter Konzentrationsverhältnisse erlauben (vgl. die Abschnitte 2.2.1.3 und 2.2.2.2)

4.1.1 10^{-4}-molare Lösungen

Als Beispiel die Serie $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m $MoO_4^{2-} + H_2S$ bei 30° C

Um die Auswertung der durchgeführten sechs Meßserien dieses Konzentrationsbereichs (0,5 und $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m bei etwa 10°, 30°, 60° C) bis hin zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten ausführlich aufzuzeigen, soll die Serie $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m $MoO_4^{2-} + H_2S$ bei 30° C exemplarisch betrachtet werden.

Die übrigen Versuchsserien werden in tabellarischer Form berücksichtigt.

4.1.1.1 Berechnung des Umwandlungsgrads

Aus den erhaltenen Eichkurven (vgl. Abb. 4.1) läßt sich die Umwandlung der eingesetzten Molybdatmenge berechnen, wobei sogar die Bestimmung des Bildungsgrads einzelner Spezies ermöglicht wird. Dabei geht man zunächst von den Abschnitten auf der Eichkurve aus, die nur den Anionen MoS_4^{2-} und $MoOS_3^{2-}$ (bei 460/63 nm und 316/19 nm) entsprechen.

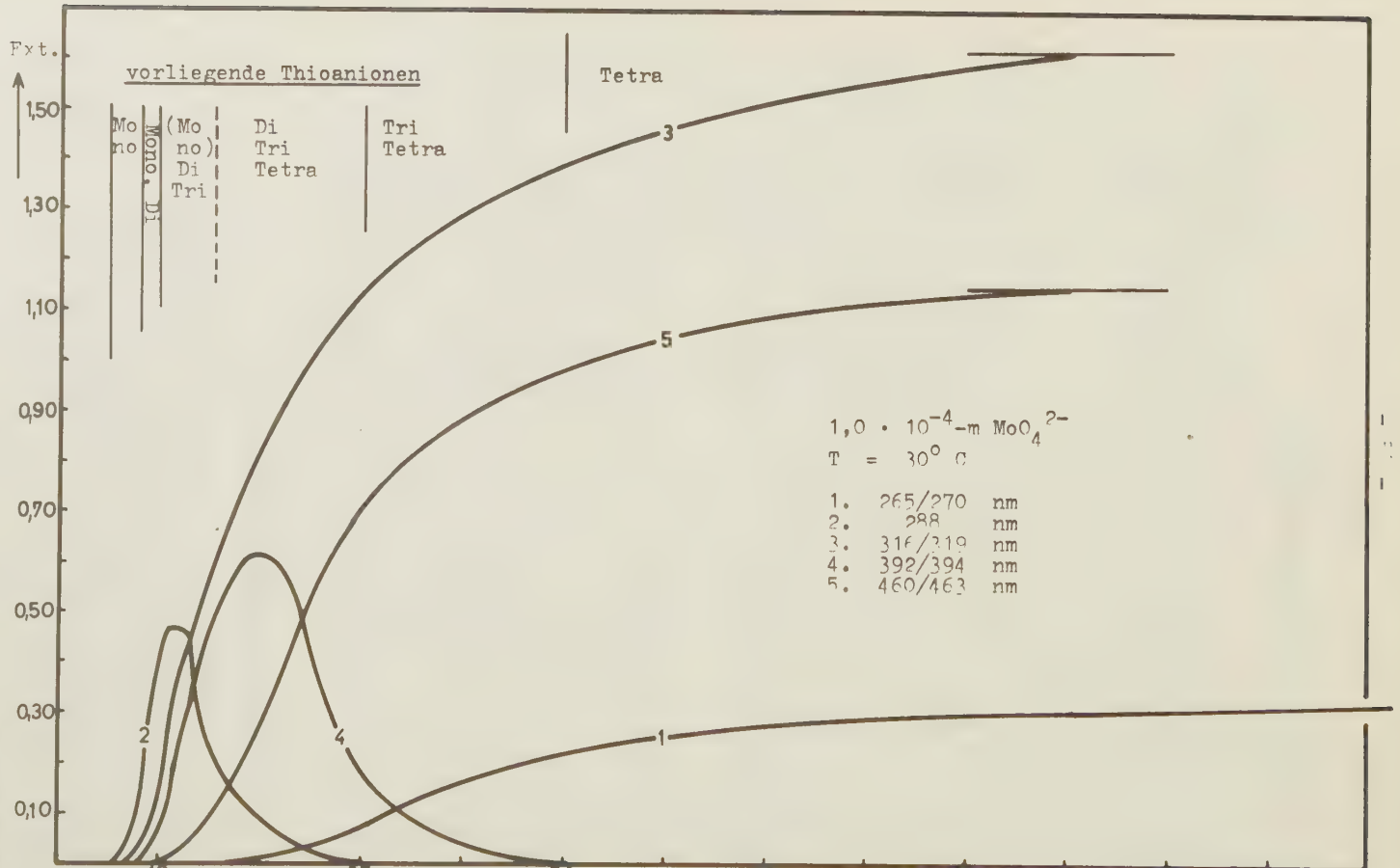


Abb. 4.1

Eichkurven der Absorptionsbänder der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$

Für eine beliebig wählbare H_2S-Konzentration wird die prozentuale Umwandlung des Systems bestimmt. Zwei Beispiele sollen den Rechenvorgang verdeutlichen:

1. Es wird eine H_2S-Konzentration von $c_{H_2S} = 75 \cdot 10^{-4}$ Mol $\cdot$ l^{-1} betrachtet. Dort liegt von den Thioanionen nur MoS_4^{2-} vor. Aus der Eichkurve für 316/19 nm liest man eine Extinktion von 1,54 ab. Aus der Eichkurve für 460/63 nm ist eine Absorption von 1,105 zu entnehmen. Man kennt die Extinktion, die eine 10^{-4}-m MoS_4^{2-}-Lösung hervorrufen würde (1,62 bei 316 nm und 1,15 bei 463 nm, das folgt aus den bekannten Extinktionskoeffizienten) und kann rechnen:

$$\frac{1,54}{1,62} = 0,952 \quad \text{für die Bande bei 316 nm}$$

$$\frac{1,105}{1,15} = 0,96 \quad \text{für die Bande bei 463 nm}$$

Gemittelt folgt daraus: 0,956 = 95,6 % MoS_4^{2-} liegen vor.

2. Weiterhin wird eine H_2S-Konzentration von $c_{H_2S} = 35 \cdot 10^{-4}$ Mol$\cdot l^{-1}$ ausgewählt. Hier sind aus den Eichkurven Absorptionen für drei Banden zu entnehmen:
bei 392/94 nm 0,085 , bei 460/63 nm 0,815 und bei 316/19 nm 1,23
Aus der Bande bei 392 nm wird der Anteil an $MoOS_3^{2-}$ berechnet. Der Extinktionskoeffizient ε_{Tri}^{392} beträgt $0,87 \cdot 10^4$ l$\cdot$Mol^{-1}cm^{-1}, damit erhält man

$$\frac{0,085}{0,87} = 0,0975 = 9,75\ \%\ MoOS_3^{2-}$$

Mittels der übrigen, bekannten Extinktionskoeffizienten des $MoOS_3^{2-}$ - Ions (vgl. Tabelle 3.1) wird sein Anteil an der gemessenen Absorption dieser beiden Banden berechnet:

$0,66 \cdot 0,0975 = 0,0645$ für 319 nm

$0,23 \cdot 0,0975 = 0,0225$ für 460 nm

Um diese Beträge werden die o.a. abgelesenen Werte reduziert:

bei 316/19 nm folgt 1,23 - 0,0645 = 1,1655 ≈ 1,17

bei 460/63 nm folgt 0,815 - 0,0225 = 0,7925 ≈ 0,79

Aus den reduzierten Werten erhält man für MoS_4^{2-}:

$$\frac{1,17}{1,62} = 0,722 \quad \text{bei} \quad 316 \text{ nm}$$

$$\frac{0,79}{1,15} = 0,686 \quad \text{bei} \quad 463 \text{ nm}$$

Gemittelt ergibt sich: 0,704 $\hat{=}$ 70,4 % MoS_4^{2-}

Die Umwandlung des Systems $MoO_4^{2-} \xrightarrow{H_2S} MoO_{4-n}S_n^{2-}$ beträgt an dieser Konzentrationsstelle

70,4 % MoS_4^{2-} + 9,75 % $MoOS_3^{2-}$ = 80,15 %

Prinzipiell könnte man bei noch geringeren H_2S-Konzentrationen ($c_{H_2S} < 30 \cdot 10^{-4}$ Mol·l^{-1}) auch die Bande bei 288 nm zur Auswertung mit heranziehen, um die Anteile an $MoO_2S_2^{2-}$ in der Lösung zu berechnen. Da jedoch die graphische Ermittlung der Bandenhöhe bei 288 nm und 392/94 nm mit einiger Unsicherheit behaftet ist, erscheint es nicht sinnvoll, den Versuch der rechnerischen Bestimmung der Lösungszusammensetzung allzuweit auszudehnen. Möglicherweise können hier optimierende Rechenprogramme weiterhelfen.

Während früher direkt auf die Gesamtumwandlung geschlossen wurde[7], soll nunmehr die durch Hydrolysevorgänge erfolgte Umsetzung mit berücksichtigt werden.
Dazu bedarf es der Kenntnis des Extinktionskoeffizienten der Bande bei 265/70 nm. Da die exakte Zusammensetzung des Hydrolyseprodukts noch nicht bekannt ist (vgl. Kapitel 5.3), läßt sich nur eine Abschätzung über die maximale Absorption angeben, die im System vorliegen würde, wenn das gesamte eingesetzte MoO_4^{2-} nach Bildung der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ in ein "einheitliches" Hydrolyseprodukt (z.B. Dimeres) überginge.

Da sich ein Gleichgewicht zwischen MoS_4^{2-}, $MoOS_3^{2-}$ und dem Folgeprodukt einzustellen scheint (vgl. Abschnitt 3.1.4.5), gilt für die aus den vorliegenden Absorptionen folgenden Anteile der Spezies, daß sie sich zu 100 % Umwandlung addieren müssen.

Es folgt für $c_{H_2S} = 70 \cdot 10^{-4}$ Mol·l^{-1} aus der Abweichung der Eichkurven für MoS_4^{2-} eine 85 %-Umwandlung.
Der gefundene Extinktionswert des Hydrolyseprodukts von 0,25 entspricht damit einem Anteil von 15 %. Daraus ergibt sich für die fiktive vollständige Umwandlung ins Folgeprodukt eine Absorption von ca. 1,5 - 1,7 ($\cdot 10^4$ l · Mol^{-1} · cm^{-1})

Nunmehr läßt sich die prozentuale Verteilung der höheren Thiospezies angeben und die Gesamtumwandlung des Systems abschätzen. In Abbildung 4.2 sind die erhaltenen Werte eingetragen, die sowohl aus den Versuchsergebnissen direkt (siehe Tabelle 3.9) als auch aus den Eichkurven (vgl. Abbildung 4.1 und Tabelle 4.2) bestimmt werden.

4.1.1.2 Graphische Ermittlung von ε^{288}_{Mono} und dem Umwandlungsgrad des MoO_3S^{2-} - Ions

Trägt man die Werte der Umwandlung des Molybdations in seine höheren Thiospezies auf gegen die eingesetzte H_2S-Konzentration, so erhält man Geraden[7]. Berücksichtigt man auch den Anteil des Hydrolyseprodukts, so ergibt sich ebenfalls eine linear verlaufende Abhängigkeit der Gesamtumwandlung des Systems von der H_2S-Konzentration (vgl. Abbildung 4.2). Dadurch werden Aussagen über die Umwandlung im Bereich der niederen Thiospezies ermöglicht.

Das Auftreten einer Absorptionsbande bei 460/63 nm signalisiert die beginnende Bildung von $MoOS_3^{2-}$ im System. Wird in der Eichkurve die entsprechende H_2S-Konzentration abgelesen und die an dieser Stelle vorliegende Extinktion der Bande bei 288 nm in 1. Näherung nur dem Monothiomolybdat zugeschrieben (Anteil an $MoO_2S_2^{2-}$ zu etwa 5 % geschätzt und vernachlässigt), dann kann aus der linear erfolgenden Umwandlung des Molybdatsystems auf die vorliegende Konzentration an MoO_3S^{2-} geschlossen werden.

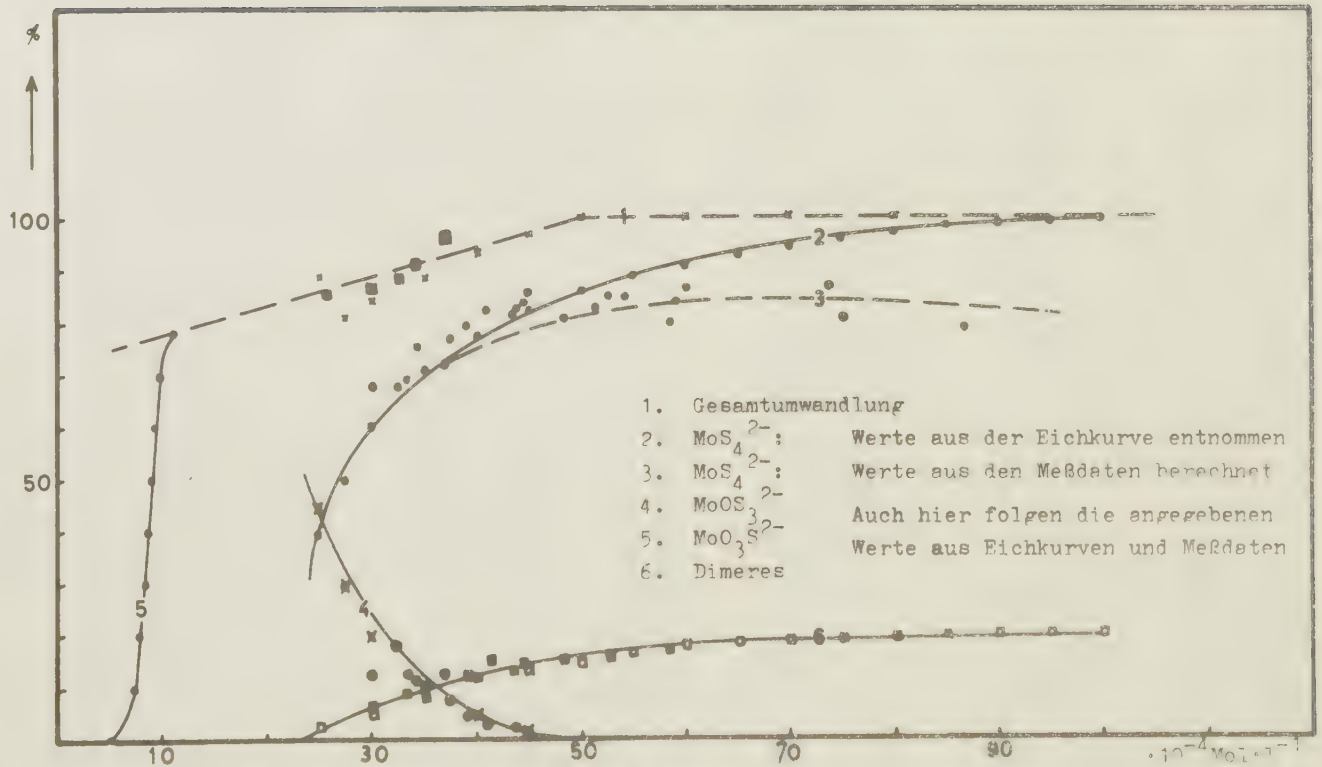


Abb. 4.2

Prozentuale Umwandlung im System MoO_4^{2-}/H_2S für die Serie
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei der Temperatur T = 30° C

Bei $c_{H_2S} \approx 10 \cdot 10^{-4}$ Mol·l^{-1} tritt erstmals eine Absorption bei 460 nm auf. Die für MoO_3S^{2-} meßbare Extinktion liegt bei 0,44. Aus der Geraden in Abbildung 4.2 folgt für $c_{H_2S} \approx 10 \cdot 10^{-4}$ Mol·l^{-1} eine Umwandlung von 76 % für den Vorgang $MoO_4^{2-} \longrightarrow MoO_3S^{2-}$. Aus diesen Werten läßt sich der bisher unbekannte Extinktionskoeffizient ε^{288}_{Mono} berechnen:

$$\frac{\text{Extinktion}}{\text{Umwandlungsgrad}} = \frac{0,44}{0,76} = 0,58 \quad \text{,d.h.}$$

$$\varepsilon^{288}_{Mono} = 0,58 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Entsprechend folgt für den Extinktionskoeffizienten der Bande bei 392 nm:

$$\varepsilon^{392}_{Mono} \approx 0,10 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

In der folgenden Tabelle sind die ε^{288}_{Mono} - Werte der übrigen Meßreihen aufgeführt.

Tabelle 4.1

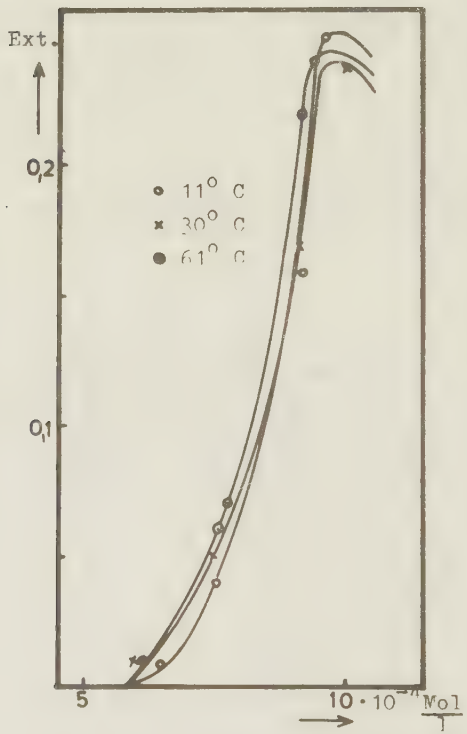
Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ε^{288}_{Mono} des MoO_3S^{2-}-Ions

Serie	Versuchstemperatur	c_{H_2S} (10^{-4} Mol·l^{-1})	Extinktion gemessen	Umwandlung %	$\varepsilon^{288}_{Mono} \cdot 10^4$ (l·Mol^{-1}cm^{-1})
$1,0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S	10° C	10,0	0,40	68	0,59
	30° C	10,0	0,44	76	0,58
	57° C	9,0	0,45	72	0,625
$0,5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S	11° C	9,25	0,22	71	0,62
	30° C				
	61° C	9,75	0,245	81	0,604

Als Mittelwert ergibt sich: $\varepsilon^{288}_{Mono} = 0,60 \cdot 10^{+4}$ l·Mol^{-1}cm^{-1}

Dieser Wert entspricht demjenigen des Dithiomolybdats. Aufgrund der übereinstimmenden Daten für die beiden niederen Thiomolybdationen müssen sie auch in ihrer Struktur sehr ähnlich sein.

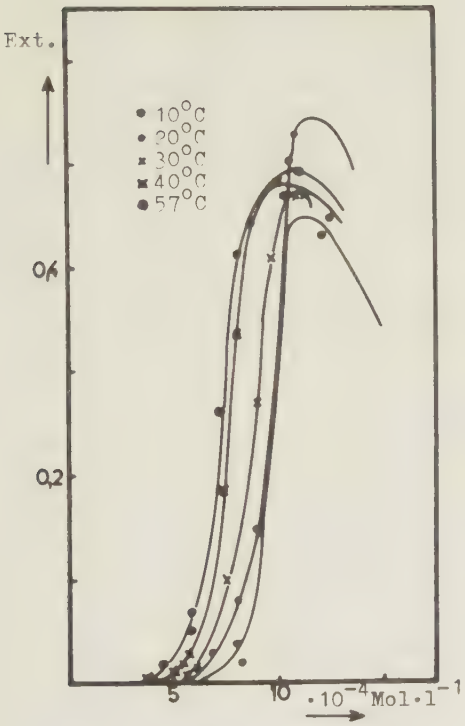
Eine exakte experimentelle Bestimmung von ε^{288}_{Mono} war bisher nicht möglich, da Monothiomolybdate aufgrund starker Hydrolyseerscheinungen nicht rein dargestllt und untersucht werden konnten. Unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel gelang es SCHULZE, ein Monothiomolybdat in Lösung herzustellen[14]. WEINSTOCK konnte leicht lösliche Salze des MoO_3S^{2-} in Substanz fassen[50], doch ermöglichten diese in wäßriger Lösung wegen der hydrolytischen Zersetzung nicht die spektroskopische Bestimmung des Extinktionskoeffizienten.



Ausschnitt aus den Eichkurven der Bande bei 288 nm für $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m Lösungen

Abb. 4.3

Mit Hilfe von ε^{288}_{Mono} läßt sich die prozentuale Bildung dieser Spezies bestimmen. Hierzu sind in den Abbildungen 4.3 und 4.4 Teilstücke der Eichkurve der Absorptionsbande bei 288 nm für die Serien 0,5 und $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S aufgezeichnet bei verschiedenen Versuchstemperaturen, wobei auch frühere Untersuchungen berücksichtigt wurden[7].



Ausschnitt aus den Eichkurven der Bande bei 288 nm für $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m Lösungen

Abb. 4.4

Die H_2S-Konzentrationen für eine 10 %ige, 20 %ige etc. Umwandlung von $MoO_4^{2-} \longrightarrow MoO_3S^{2-}$ kann direkt abgelesen werden. Die erhaltenen Werte lassen sich $\bar{n}$-Werten in der Bildungskurve des Systems gleichsetzen und sind in den Tabellen 4.2 bis 4.6 mit aufgeführt.

Aus der H_2S-Konzentration an der Stelle 50 %iger Umwandlung ins Monothiomolybdation folgt die individuelle Stabilitätskonstante K_1 des Systems, da

$$\log c_{H_2S} = - \log K_1$$

$$= p K_1$$

gesetzt werden kann.

Aus der Abbildung 4.3 ist weiterhin zu entnehmen, daß im Bereich $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-molarer Lösungen die temperaturbedingten Unterschiede im Kurvenverlauf der 288-Bande nur gering sind, doch läßt sich diese schwache Auftrennung auch rein meßtechnisch begründen.

4.1.1.3 Ermittlung der Bildungskurve

Das von J.BJERRUM angegebene Verfahren der "korrespondierenden Lösungen"[15,16] (vgl. Abschnitt 2.2.2.2) kann im vorliegenden Fall 10^{-4}-molarer Lösungen zur Bestimmung der Bildungskurven und Stabilitätskonstanten der sukzessiven Thioanionenbildung nicht zur Anwendung kommen, da zu hohe Überschüsse an H_2S gebraucht werden, um die Reaktionen im Stufengleichgewicht vollständig bis zum MoS_4^{2-} ablaufen zu lassen.

Zur Bildung der Anionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ werden bei fortschreitender Umwandlung nur 1 bis 4 Teile H_2S für jedes MoO_4^{2-} gebraucht.

Es gilt daher:

$$[H_2S] \approx c_{H_2S} \quad , \tag{4.1}$$

die freie H_2S-Konzentration in der Lösung ist praktisch gleich der eingesetzten H_2S-Gesamtkonzentration.

Daher geht man bei der Bestimmung der Bildungskurve vor wie in Abschnitt 2.2.1.3 beschrieben.

Es wird der Bildungsgrad des Systems mittels der Gleichungen (2.14) und (2.15) definiert, wobei die Spezies MoS_4^{2-} als Bezugsgröße dient:

$$\alpha = \frac{c_{MA_n}}{c_M} = \frac{[MoS_4^{2-}]}{[MoO_4^{2-}]} \tag{4.2}$$

Die α - Werte stellen gleichzeitig den prozentualen Bildungsgrad des MoS_4^{2-}-Ions dar. Sie sind für die ausgewählte Serie $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei T = 30° C in Tabelle 4.2 aufgeführt, in der auch die prozentuale Umwandlung in die einzelnen Thiospezies enthalten ist.

Tabelle 4.2

Prozentuale Umwandlung der Thiospezies $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ und α-Werte bezogen auf MoS_4^{2-} für die Serie $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei der Temperatur T = 30° C

c_{H_2S} ($\cdot 10^{-4}$ Mol·l^{-1})	MoS_4^{2-} *	$MoOS_3^{2-}$	$MoO_2S_2^{2-}$	MoO_3S^{2-}	Dimeres	Gesamt	α	log α	log c_{H_2S}
100	100				20,1	100	1,0	±0,0	- 2,0
95	99,3				20,0	100	0,993	-0,0031	- 2,022
90	98,7				19,9	100	0,987	-0,0057	- 2,046
85	97,9				19,7	100	0,979	-0,0092	- 2,071
80	96,9				19,3	100	0,969	-0,0137	- 2,097
75	95,6				18,7	100	0,956	-0,0195	- 2,125
70	94,4				18,3	100	0,944	-0,0250	- 2,155
65	92,5				18,0	100	0,925	-0,0339	- 2,187
60	90,7				17,3	100	0,907	-0,0424	- 2,222
55	88,5				16,0	100	0,885	-0,0531	- 2,260
50	85,9				14,7	100	0,859	-0,0660	- 2,301
45	82,0	1,7			12,7	96,4	0,820	-0,0862	- 2,347
40	77,0	4,6			11,3	92,9	0,770	-0,1135	- 2,398
35	70,4	9,75			8,0	88,15	0,704	-0,1518	- 2,456
30	59,9	19,5			4,5	83,9	0,599	-0,2226	- 2,523
27,5	49,7	29,3	1,5			80,5	0,497	-0,3036	- 2,561
25	39,2	44,2	3,0		2,0	88,4*	0,392	-0,4067	- 2,602
11				78		78			- 2,959
9,75				70		70			- 3,011
9,3				60		60			- 3,032
9,0				50		50			- 3,046
8,8				40		40			- 3,056
8,375				30		30			- 3,077
7,75				20		20			- 3,111
7,125				10		10			- 3,147
6,5				5		5			- 3,182
5,0				0		0			- 3,301

Die Bedeutungen von* und * werden im Text erläutert.

Zu den Daten in Tabelle 4.2 sind noch einige Anmerkungen zu machen:

*) Die Werte für die prozentuale Umwandlung des MoS_4^{2-}-Ions sind teilweise durch Analyse des Kurvenverlaufs der entsprechenden Eichkurven ermittelt worden (vgl. Abschnitt 3.1.4.4). Die Werte für die prozentuale Umwandlung in das Dimere sind nur näherungsweise bestimmbar (vgl. Abschnitt 4.1.1.1). Im oberen Teil der Wertetabelle muß daher stets eine vollständige Umwandlung vorliegen, wobei der Anteil des Dimeren erst nach der vorherigen Bildung und Umwandlung des MoS_4^{2-}-Ions entstehen kann.

**) Der an dieser Stelle angegebene relativ zu hohe Wert der Gesamtumwandlung ergibt sich aufgrund der mehrfachen Näherungsverfahren für die vorliegenden vier Thiospezies und ist daher sehr unsicher.

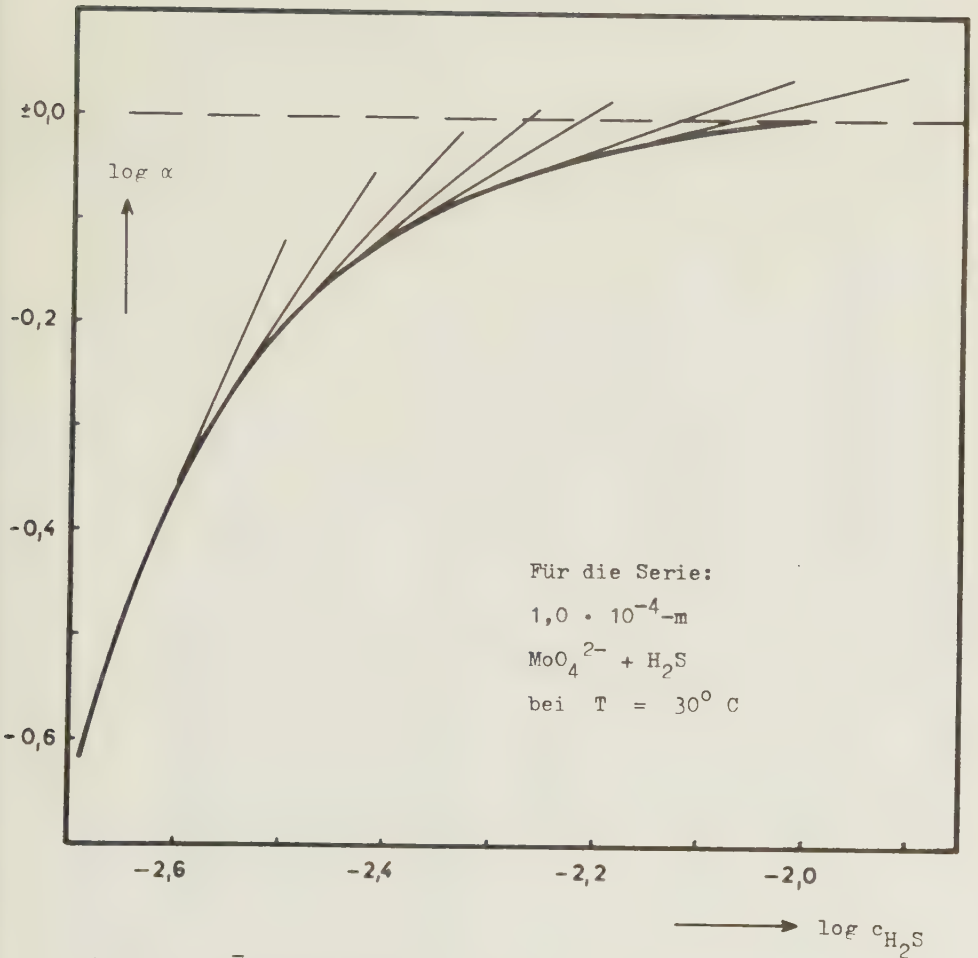
Die Werte für das MoO_3S^{2-}-Ion folgen aus Abbildung 4.2 und den Ausführungen in Abschnitt 4.1.1.2.

Trägt man den Logarithmus des Bildungsgrads α des MoS_4^{2-}-Ions auf gegen den Logarithmus der eingesetzten H_2S-Konzentration, so ergibt sich eine Kurve (vgl. Abbildung 4.5), aus deren Tangentensteigung nach Gleichung (2.17) Werte für die durchschnittliche Ligandenzahl $\bar{n}$ zu erhalten sind:

Der Steigungswinkel γ wird an beliebigen Punkten des Kurvenzuges gemessen. Aus der Beziehung

$$\bar{n} = 4 - \tan \gamma \qquad (4.3)$$

ergeben sich die gesuchten $\bar{n}$ - Werte, die in Tabelle 4.3 aufgeführt sind.



Graphische $\bar{n}$ - Bestimmung aus der Darstellung log α gegen log c_{H_2S}

Abb. 4.5

Tabelle 4.3

Einige $\bar{n}$ - Werte der Serie $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei 30° C

log c_{H_2S}	Tangenten-steigungs-winkel γ	tan γ	$\bar{n} = 4 - \tan \gamma$
-2,00	0	0,000	4,000
-2,05	6	0,105	3,895
-2,10	10	0,176	3,824
-2,15	13	0,231	3,769
-2,20	14	0,249	3,751
-2,25	16	0,287	3,713
-2,30	20	0,364	3,636
-2,35	27	0,510	3,490
-2,40	33	0,649	3,351
-2,45	39	0,810	3,190
-2,50	48	1,111	2,889
-2,55	59	1,664	2,336
-2,60	66	2,246	1,754

Die ermittelten Zahlenwerte für α und $\bar{n}$ der übrigen fünf Serien sind in den Tabellen 4.4 bis 4.6 a und b enthalten.

Tabelle 4.4

α - Werte, bezogen auf MoS_4^{2-} der Serien 0,5 und 1,0 · 10^{-4}-m MoO_4^{2-} + H_2S

c_{H_2S} ·10^{-4} Mol·l^{-1}	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$			$1{,}0 \cdot 10^{-4}$		
	I/1 11° C	I/2 30° C	I/3 61° C	II/ 1 10° C	II/ 2 30° C	II/ 3 57° C
160				1,000		
150				0,985		
140				0,970		
130				0,955		
120				0,941		
110				0,927		
105	1,000					
100	0,984			0,906	1,000	
95				0,898	0,993	
90	0,957			0,885	0,987	
85		1,000		0,874	0,979	
80	0,929	0,990		0,862	0,969	
75		0,983		0,847	0,956	
70	0,897	0,975		0,829	0,944	
65		0,965		0,809	0,925	1,000
62,5						0,991
60	0,864	0,955	1,000	0,789	0,907	0,982
57,5						0,968
55	0,840	0,943	0,986	0,765	0,885	0,954
52,5						0,942
50	0,810	0,918	0,970	0,731	0,859	0,928
47,5		0,897	0,960			0,911
45	0,764	0,879	0,950	0,697	0,820	0,891
42,5	0,738	0,859	0,930			0,868
40	0,703	0,830	0,913	0,651	0,770	0,841
37,5	0,662	0,801	0,877			0,811
35	0,610	0,761	0,846	0,594	0,704	0,775
32,5	0,543	0,718	0,805			0,734
30	0,455	0,653	0,756	0,504	0,599	0,684
27,5		0,566	0,688		0,497	0,623
25		0,474	0,603	0,355	0,392	0,542
22,5						0,437

Tabelle 4.5

$\bar{n}$-Werte der Serien

$\log c_{H_2S}$	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S						$1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S					
	I/1 11° C		I/2 30° C		I/3 61° C		II/1 10° C		II/2 30° C		II/3 57° C	
	γ	$\bar{n}$	γ	$\bar{n}$	γ	$\bar{n}$	γ	$\bar{n}$	γ	$\bar{n}$	γ	$\bar{n}$
-1,7959							0	4,00				
-1,85							11	3,81				
-1,90							13	3,77				
-1,95							14	3,75				
-1,989	0	4,00										
-2,00							14	3,75	0	4,00		
-2,05	14	3,75					14	3,75	6	3,89		
-2,071			0	4,00								
-2,10	16	3,71					16	3,71	10	3,82		
-2,15	16	3,71	9	3,84			18	3,68	13	3,77		
-2,187											0	4,00
-2,20	18	3,68	10	3,82			19	3,66	14	3,75		
-2,222					0	4,00						
-2,25	20	3,64	11	3,81	6	3,89	21	3,62	16	3,71	15	3,73
-2,30	22	3,60	17	3,69	13	3,77	26	3,51	22	3,64	20	3,64
-2,35	32	3,38	23	3,58	18	3,68	29	3,45	27	3,49	24	3,55
-2,40	43	3,07	28	3,47	24	3,55	33	3,35	33	3,35	30	3,42
-2,45	52	2,72	38	3,22	29	3,45	40	3,16	33	3,19	34	3,33
-2,50	60	2,27	48	2,89	38	3,22	51	2,77	48	2,89	42	3,10
-2,55	65	1,86	59	2,34	50	2,81	60	2,27	59	2,34	51	2,97
-2,60	70	1,25	65	1,86	60	2,27	68	1,53	66	1,70	59	2,34
-2,65			68	1,53	69	1,40					65	1,86
-2,70			71	1,10							70	1,25

Tabelle 4.6 a

Niedere $\bar{n}$- Werte der Serien $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ - m MoO_4^{2-} + H_2S

Ex-tink-tion	%	I/1 bei T = 11°C			I/2 bei T = 30°C			I/3 bei T = 61°C		
		c_{H_2S}	log c_{H_2S}	$\bar{n}$	c_{H_2S}	log c_{H_2S}	$\bar{n}$	c_{H_2S}	log c_{H_2S}	$\bar{n}$
0	0	5,0	-3,301	0	5,0	-3,301	0	5,0	-3,301	0
0,015	5	6,65	-3,1772	0,05	6,5	-3,1871	0,05	6,45	-3,1904	0,05
0,03	10	7,1	-3,1487	0,1	6,95	-3,158	0,1	6,95	-3,158	0,1
0,06	20	7,8	-3,1079	0,2	7,6	-3,1192	0,2	7,6	-3,1192	0,2
0,09	30	8,25	-3,0835	0,3	8,15	-3,0888	0,3	8,05	-3,0942	0,3
0,12	40	8,6	-3,0655	0,4	8,55	-3,068	0,4	8,4	-3,0757	0,4
0,15	50	8,9	-3,0506	0,5	8,9	-3,0506	0,5	8,7	-3,0605	0,5
0,18	60	9,15	-3,0386	0,6	9,15	-3,0386	0,6	8,9	-3,0506	0,6
0,21	70	9,3	-3,0315	0,7	9,35	-3,0292	0,7	9,1	-3,041	0,7
0,24	80	9,4	-3,0269	0,8	9,6	-3,0177	0,8	9,4	-3,0269	0,8
0,242	80,6				9,8	-3,0088	0,806			
0,244	81,5							9,75	-3,011	0,815
0,252	84	9,8	-3,0088	0,84						

Aus den Daten 50 %iger Umwandlung der Reaktion $MoO_4^{2-} \xrightarrow{H_2S} MoO_3S^{2-}$ lassen sich nach Gleichung (2.13) die Werte für die individuellen Bildungskonstanten K_1 entnehmen.

Tabelle 4.6 b

Niedere $\bar{n}$ - Werte der Serien $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ -m MoO_4^{2-} + H_2S

Extinktion	%	II/1 bei T = 10°C			II/2 bei T = 30°C			II/3 bei T = 57°C		
		c_{H_2S}	log c_{H_2S}	$\bar{n}$	c_{H_2S}	log c_{H_2S}	$\bar{n}$	c_{H_2S}	log c_{H_2S}	$\bar{n}$
0	0	6,0	-3,222	0	5,0	-3,301	0	3,5	-3,456	0
0,03	5	8,0	-3,097	0,05	6,5	-3,187	0,05	5,0	-3,301	0,05
0,06	10	8,613	-3,065	0,1	7,125	-3,147	0,1	5,75	-3,240	0,1
0,12	20	9,125	-3,040	0,2	7,75	-3,111	0,2	6,6	-3,181	0,2
0,18	30	9,25	-3,034	0,3	8,375	-3,077	0,3	7,0	-3,155	0,3
0,24	40	9,5	-3,022	0,4	8,8	-3,056	0,4	7,25	-3,14	0,4
0,30	50	9,75	-3,011	0,5	9,0	-3,046	0,5	7,5	-3,125	0,5
0,36	60	9,9	-3,004	0,6	9,3	-3,032	0,6	7,75	-3,111	0,6
0,42	70	10,3	-2,987	0,7	9,75	-3,011	0,7	8,25	-3,084	0,7
0,45	75	12,5	-2,903	0,75						
0,47	78				11,0	-2,959	0,78			
0,48	80							10,0	-3,0	0,8

Aus den Daten 50 %iger Umwandlung der Reaktion $MoO_4^{2-} \xrightarrow{H_2S} MoO_3S^{2-}$ lassen sich nach Gleichung (2.13) die Werte für die individuellen Bildungskonstanten K_1 entnehmen

Aus den in den Tabellen 4.4 bis 4.6 a und b aufgeführten $\bar{n}$ - Werten lassen sich die gesuchten Bildungskurven erhalten, indem man nach Gleichung (2.13) die durchschnittliche Ligandenzahl gegen den negativen dekadischen Logarithmus der H_2S-Konzentration aufträgt.

In den Abbildungen 4.6 und 4.7 sind jeweils die drei einer Versuchskonzentration ($0{,}5 \cdot 10^{-4}$ und $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ Mol$\cdot$l^{-1}) entsprechenden Bildungskurven dargestellt.

Sie zeigen in ihrem Kurvenverlauf eine charakteristische Wellenform. Es sind deutlich vier bis fünf Wendepunkte zu erkennen. Maximal sind $2N - 1 = 7$ Wendepunkte möglich. Das bestätigt weitgehend das Vorliegen von diskreten Thioanionen im betrachteten Stufengleichgewicht.

Deutlich erkennbar ist die Verschiebung des Reaktionssystems in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur.
Je höher diese ist, desto schneller liegen die stark geschwefelten Spezies vor.

Im Verlauf der Bildungskurven für die Serien

$0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei T = 30° C und
$0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei T = 61° C

kommt es zu einer Überschneidung (vgl. Abbildung 4.6).
Diese Abweichung ist durch das mit fallender Konzentration ungenauer werdende Auswertungverfahren erklärbar und nicht systemgebunden.

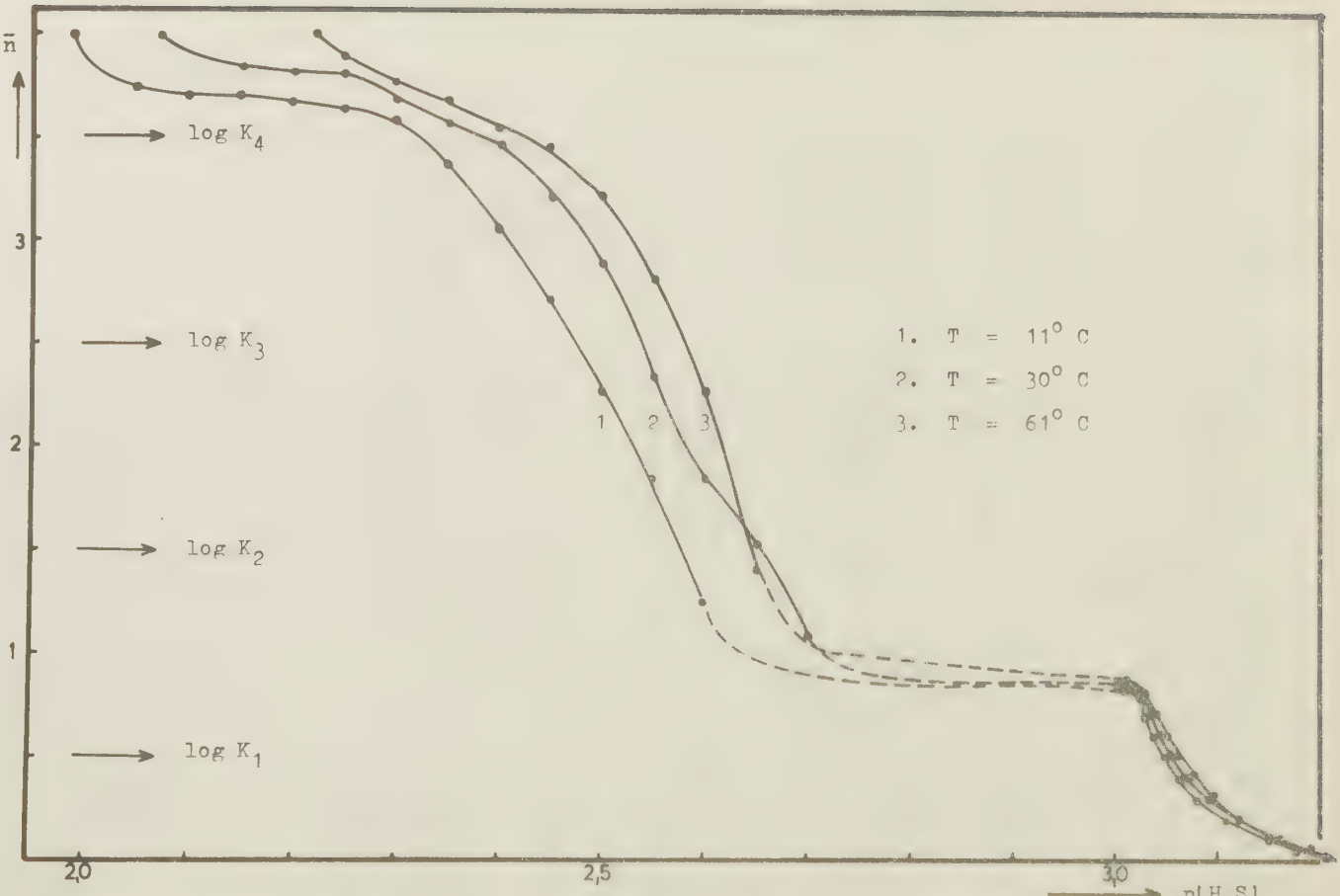


Abb. 4.6

Bildungskurven für das System MoO_4^{2-}/H_2S in $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-molaren Lösungen

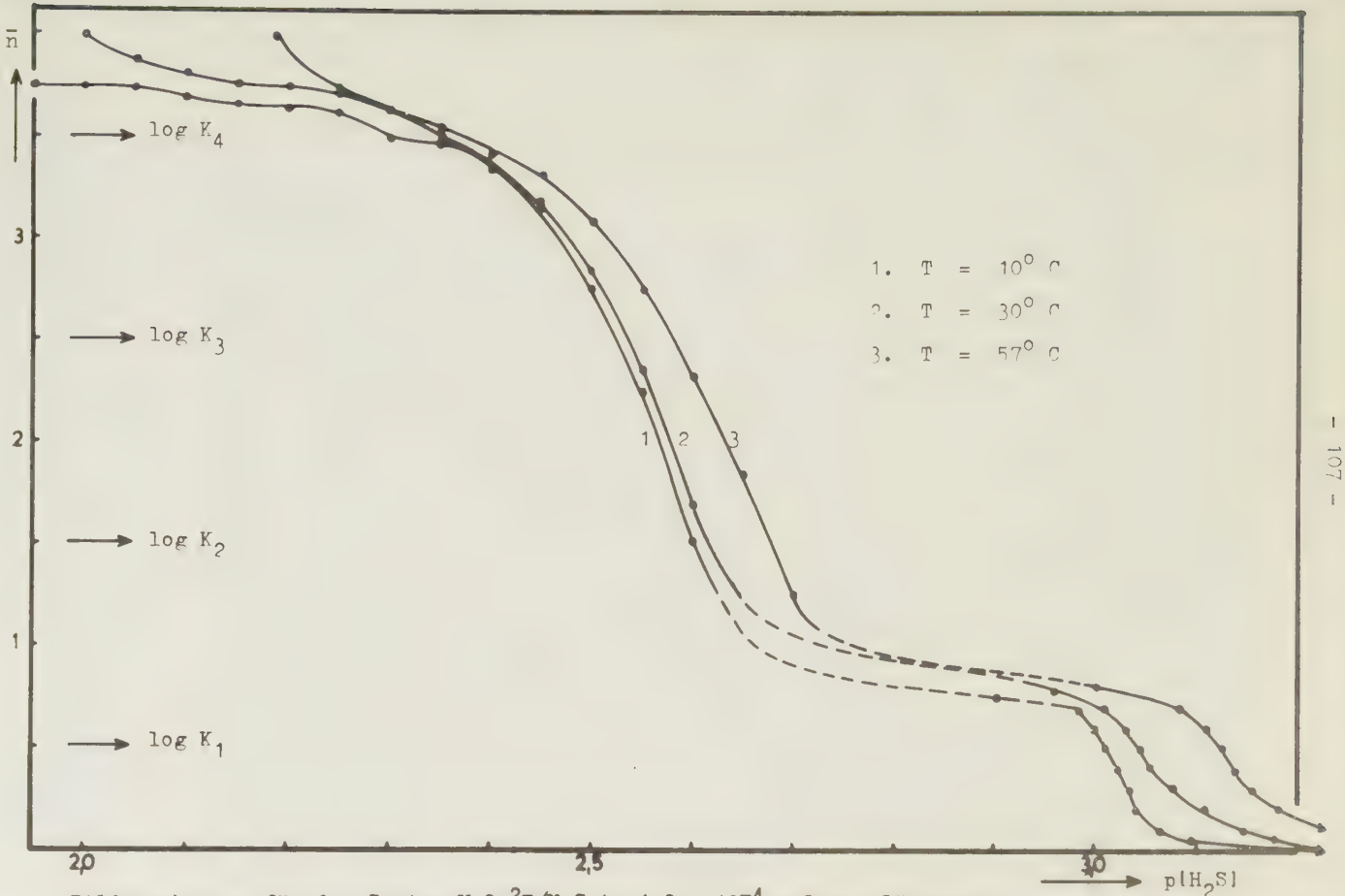


Abb. 4.7

Bildungskurven für das System MoO_4^{2-}/H_2S in $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-molaren Lösungen

4.1.1.4 Ermittlung der Stabilitätskonstanten

Die Ermittlung der individuellen Bildungskonstanten k_j der stufenweisen Thioanionenbildung in logarithmischer Form erfolgt nach Gleichung (2.19) direkt aus den Bildungskurven an den Stellen halbzahliger $\bar{n}$ - Werte.
In der folgenden Tabelle sind diese Werte aufgeführt:

Tabelle 4.7

Aus den Bildungskurven entnommene logarithmische $\bar{n}$ - Werte

	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S			$1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S		
	11° C	30° C	61° C	10° C	30° C	57° C
log K_1	3,0506	3,0506	3,0605	3,011	3,046	3,125
log K_2	2,580	2,655	2,645	2,6025	2,615	2,6775
log K_3	2,480	2,5375	2,580	2,525	2,5375	2,5825
log K_4	2,325	2,385	2,425	2,3075	2,3525	2,375
log β_4	10,4356	10,6281	10,7105	10,4460	10,5510	10,7600

Die Werte für log β_4 folgen nach Gleichung (2.8) durch Addition.

In Tabelle 4.8 sind die ermittelten Zahlenwerte für $K_1 \ldots K_4$ der verschiedenen Versuchsserien zusammengestellt. Aus ihnen folgen die Bruttobildungskonstanten $\beta_1 \ldots \beta_4$ mittels der Gleichung (2.8) durch Multiplikation.
Nur die Werte für β_4 sind in der Tabelle mit aufgeführt, da diese für thermodynamische Berechnungen herangezogen werden (vgl. Abschnitt 4.1.4)

Tabelle 4.8

Ermittelte individuelle und Bruttobildungskonstanten des Systems MoO_4^{2-}/H_2S für 10^{-4}-molare Lösungen

Stabilitätskonstanten	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S					
	11°C	20°C*	20°C*	30°C	61°C	$(l \cdot Mol^{-1})$
K_1	1,12	1,22		1,12	1,15	$\cdot 10^3$
K_2	3,80	4,17	4,29	4,52	4,42	$\cdot 10^2$
K_3	3,02	3,43	3,43	3,45	3,80	$\cdot 10^2$
K_4	2,11	2,07	1,82	2,43	2,66	$\cdot 10^2$
β_4	2,73	3,59		4,25	5,13	$\frac{\cdot 10^{10}}{l^4 \cdot Mol^{-4}}$
	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S					
	10°C	20°C*	30°C	40°C*	57°C	$(l \cdot Mol^{-1})$
K_1	1,03	0,99	1,11	1,14	1,33	$\cdot 10^3$
K_2	4,00	3,5	4,12	4,0	4,76	$\cdot 10^2$
K_3	3,35	2,6	3,45	2,9	3,82	$\cdot 10^2$
K_4	2,03	1,59	2,25	1,74	2,37	$\cdot 10^2$
β_4	2,79	(1,43)	3,56	(2,29)	5,76	$\frac{\cdot 10^{10}}{l^4 \cdot Mol^{-4}}$

*) Diese Werte sind der Diplomarbeit, Göttingen 1971, entnommen

✱) Frühere Meßergebnisse[7] wurden den in dieser Arbeit angegebenen modifizierten Auswertungsverfahren unterworfen.

Aus den in Tabelle 4.8 aufgeführten Werten ist eine relativ gute Übereinstimmung im Bereich der $0{,}5 \cdot 10^{-4}$- und $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-molaren Lösungen zu entnehmen. Die Abweichungen von früher ermittelten Ergebnissen[7] ist vor allem auf die neu bestimmten Extinktionskoeffizienten des MoS_4^{2-}-Ions zurückzuführen.

4.1.1.5 Fehlergrenzen

Die Fehler lassen sich unterteilen in

1. Meßfehler,
2. Ungenauigkeiten bei der Spektrenauswertung,
3. Fehler bei der graphischen Auswertung der Meßergebnisse,
4. Verfahrensfehler.

zu 1. Die Meßfehler gliedern sich auf in

a) Titrationsfehler 1-2 %
b) Ungenauigkeiten bei der Lösungsansetzung max. 1 %
c) apparative Fehler der Spektrenmessung 1-2 %

und lassen sich angeben mit 3 - 5 %

zu 2. Die Ungenauigkeiten bei der Spektrenauswertung sind schwer überschaubar; Da die Bandenhöhe teilweise graphisch bestimmt wurde, liegt die Fehlerschätzung bei ca.10 %

zu 3. Die Bestimmung der Eichkurven, Bildungskurven und Stabilitätskonstanten erfolgte ebenfalls nach graphischen Methoden, so daß auch hier ein geschätzter Fehler vorliegt von ca.10 %

zu 4. Das angewendete Verfahren der Ermittlung der Stabilitätskonstanten mittels eines erweiterten, auf MoS_4^{2-} bezogenen α-Werts der Reaktion ist aufgrund des hohen Ligandenüberschusses zur vollständigen Systemumwandlung nötig und beinhaltet einen maximal möglichen Fehler in der Konzentrationsbestimmung (bei etwa 100-fachem H_2S-Überschuß) von ca. 4 %

Als Gesamtfehler folgt hieraus nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate eine relative Ungenauigkeit von

rund 15 %

4.1.1.6 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Die Bestimmung von Stabilitätskonstanten und die Angabe ihrer Fehlergrenzen mittels der in den Abschnitten 3.1.3.4 bis 3.1.3.6 beschriebenen Näherungsverfahren sagt noch nichts aus über die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Die relativ gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte für $K_1..K_4$ in 0,5- und $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-molaren Lösungen (vgl. Tabelle 4.8) erscheint nur möglich aufgrund stets gleichartigen Vorgehens und wird bestätigt durch die erneut berechneten Daten der Serie $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei T = 20° C.
Insbesondere bei der graphischen Auswertung der Spektren und der Bestimmung der exakten Extinktion von Absorptionsbanden ist ein reproduzierbares Verfahren nötig, um Restabsorptionen des optischen Untergrunds optimal zu berücksichtigen. Hilfreich erwiesen sich die durchgeführten kinetischen Untersuchungen, da bei diesen aufgrund der kurzen Meßdauer nur geringe Untergrund-Absorptionen auftreten.

Es sollen die im Reaktionsverlauf auftretenden Absorptionsbanden des Elektronenabsorptionsspektrums und ihre Korrekturen aufgeführt werden (vgl. auch Abschnitt 3.1.3.5 und 3.1.3.6 sowie die Abbildungen 3.1 bis 3.3):

460/463 nm:

Dieser Bandenbereich wird von den übrigen Absorptionen im System als unbeeinflußt betrachtet. Die gesuchte Extinktion kann ohne Korrektur direkt aus den Spektren abgelesen werden.

392/394 nm:

Dieser Bandenbereich wird von den Absorptionen bei 316/19 nm und 460/63 nm beeinflußt. Auch bei vollständiger Umwandlung in die Spezies MoS_4^{2-}, die keine Bande bei 392/94 nm aufweist, ist im Spektrum eine Restabsorption vorhanden.

Diese läßt sich durch die sukzessive Anhebung einer Basislinie extrapolieren. Dazu werden die Extinktionswerte der Bande bei 460/63 nm herangezogen und in Abhängigkeit von ihrer Absorptionshöhe werden die Meßwerte bei 392/94 nm korrigiert:

Die abgelesenen Absorptionswerte bei 460/63 nm werden in Extinktionsdifferenzen zerlegt. Ein Δ E von 0,05 korrigiert die erhaltenen Extinktionswerte der Bande bei 392/94 nm um jeweils -0,01. Die Grenze stellt die maximal vorliegende Restabsorption (für $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-molare Lösungen ca. 0,08 bis 0,10) bei 392/94 nm dar, die sich einstellt, wenn nur noch MoS_4^{2-} im System vorhanden ist.
Diese Korrekturmethode hat bereits Bedeutung für analytische Bestimmungsverfahren erlangt[51].

316/319 nm:

Dieser Bandenbereich wird stark von der Absorption bei 288 nm beeinflußt, unterliegt aber mit ansteigender H_2S-Konzentration Einflüssen durch die in ihrer Höhe anwachsenden Polysulfidbande. Eine sukzessive Anhebung der bereits bei 392/94 nm angedeuteten Basislinie erscheint sinnvoll. Da jedoch die Absorption bei 316/19 nm zunächst von derjenigen bei 288 nm überlagert wird, um dann in Form einer zunehmenden Bandenschulter in Erscheinung zu treten, bis die niederen Thioanionen umgewandelt sind, ist es einfacher, die Extinktionswerte beider Absorptionsbanden mittels der graphischen Näherung über GAUSSsche Glockenkurven zu bestimmen[52].
Wenn keine Absorptionen bei 288 nm mehr auftreten, ist auch die Basislinie soweit anzuheben, daß von den Extinktionswerten bei 316/19 nm generell 0,10 bis 0,15 abgezogen werden können.

288 nm :

Dieser Bandenbereich wird von den Absorptionen bei 316/19 nm und der Polysulfidbande beeinflußt. Aufgrund der Bandenüberlagerung ist auch hier die graphische Auswertung über GAUSSsche Glockenkurven das sinnvollste Bestimmungsverfahren für die Extinktionswerte bei 288 nm.

Es kann im Bereich niedriger H_2S - Konzentrationen die Extinktion direkt abgelesen werden, da die Polysulfidbande zunächst geringen Einfluß ausübt und noch keine Absorption bei 316/19 nm vorliegt.

Bei sehr hohen H_2S-Überschüssen ist aufgrund der stark anwachsenden Polysulfidbande eine Restabsorption von ca. 0,20 im Bereich von 288 nm zu berücksichtigen.

265/270 nm:

Dieser Absorptionsbereich wird ausschließlich stark von der Polysulfidbande beeinflußt, so daß auch die Basislinie in ihrem bisher linearen Verlauf geändert werden muß.

Von den abgelesenen Extinktionswerten ist in diesem Bereich ein Anteil von etwa 0,35 bis 0,40 abzuziehen, um die wahre Absorption, hervorgerufen durch neuartige Thiospezies, zu erhalten.

Die angegebenen Korrekturwerte gelten ebenfalls für die Messungen in 10^{-3}-molaren Lösungen, da 1 mm Küvetten verwandt werden und nach Gleichung (2.20) gleiche Absorptionsverhältnisse vorliegen.

Für die Auswertung der Untersuchungen in $0{,}5 \cdot 10^{-4}$- bzw. $0{,}5 \cdot 10^{-3}$-molaren Lösungen sind sinngemäß um die Hälfte reduzierte Korrekturwerte zu verwenden.

Die o.a. Ausführungen beschreiben den recht umfangreichen Weg der Bestimmung von Stabilitätskonstanten mittels des Verfahrens eines erweiterten Bildungsgrads α, wobei ein systemgebundener Fehler von maximal 4 % auftritt (vgl. Abschnitt 4.1.1.3 und 4.1.1.5).

Deshalb soll eine Methode angegeben werden, die ohne wesentlich größeren Fehler ein schnelleres Abschätzen der gesuchten Werte ermöglicht:

Dazu werden die direkt aus den Spektren ablesbaren Extinktionswerte der Absorptionsbanden herangezogen und den in Abschnitt 4.1.1.3 beschriebenen Auswertungsverfahren unterworfen.
Die unkorrigierten Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden des MoS_4^{2-}-Ions lauten (vgl. Abschnitt 3.2.4):

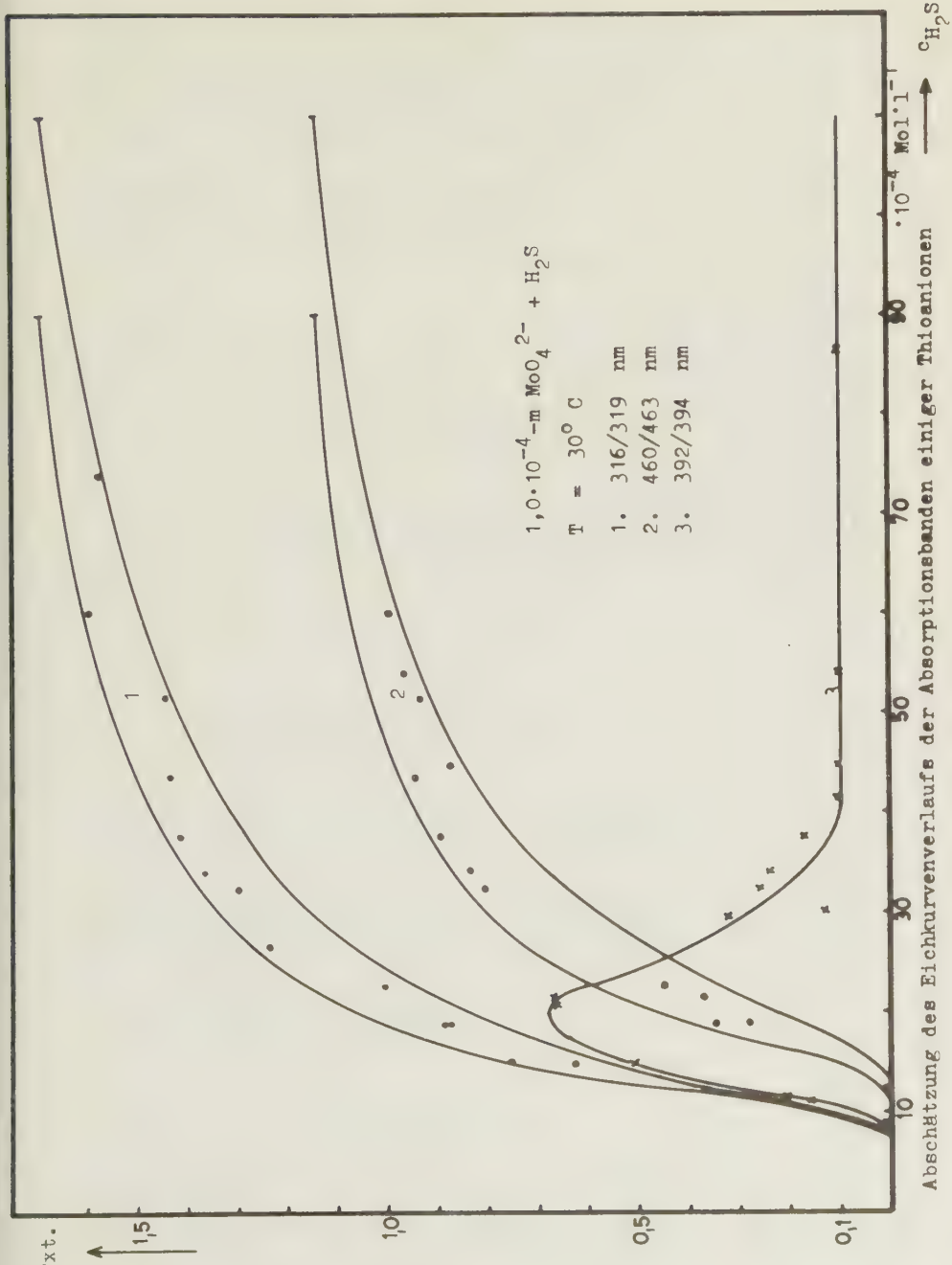
$$\varepsilon_{\text{Tetra}}^{316/19} = 1{,}70 \cdot 10^4 \ (1 \cdot Mol^{-1} cm^{-1})$$

$$\varepsilon_{\text{Tetra}}^{460/63} = 1{,}15 \cdot 10^4 \ (1 \cdot Mol^{-1} cm^{-1})$$

In Abbildung 4.8 sind einige unkorrigierte Daten der Banden bei 316/19 nm, 392/94nm und 460/63 nm für die Serie $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei T = 30° C aufgezeichnet (vgl. Tabelle 3.9 unter Berücksichtigung der o.a. Korrekturverfahren).

Für eine schnelle Grob-Abschätzung werden die streuenden Meßpunkte der Banden bei 316/19 nm und 460/63 nm in Abbildung 4.8 von je einem oberen und unteren Kurvenzug eingeschlossen.
Diese Eichkurven dienen wiederum der Konzentrationsbestimmung und Ermittlung eines auf das MoS_4^{2-}-Ion bezogenen α-Werts des Systems.
Die Meßdaten der Bande bei 392/94 nm werden zur Korrektur der Konzentrationsberechnungen herangezogen. Aus der konstantbleibenden Restabsorption bei 392/94 nm im Bereich höherer H_2S-Überschüsse wird erneut die sinnvolle Korrektur dieser Bande bestätigt.

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.9 aufgeführt.



Abschätzung des Eichkurvenverlaufs der Absorptionsbanden einiger Thioanionen

Abb. 4.8

Tabelle 4.9

Absorptionen und α - Werte für die Grob-Abschätzung der Serie $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-}+H_2S bei T=30°C

c_{H_2S}	316/319 nm				460/463 nm				392/394 nm	α_1	α_2
	Ext.$_1$	%	Ext.$_2$	%	Ext.$_1$	%	Ext.$_2$	%			
110			170	100			115	100			1,0
105			168,5	99,1			114	99,1			0,991
100			167	98,3			113	98,3			0,983
95			166	97,7			112	97,4			0,976
90	170	100	164	96,5	115	100	111	96,5		1,0	0,965
85	169	99,4	162	95,3	114	99,1	109,5	95,3		0,992	0,953
80	168	98,9	160	94,2	113,5	98,7	108	94,0		0,988	0,941
75	167	98,3	158	93,0	112,5	97,9	106	92,2		0,981	0,926
70	165,5	97,4	155,5	91,5	111,5	97,0	104	90,5		0,972	0,910
65	164	96,5	153	90,1	110	95,7	101,5	88,2		0,961	0,891
60	161,5	95,0	149,5	88,0	108	94,0	98,0	85,2		0,945	0,866
55	159	93,5	146,0	85,9	106	92,2	94,5	82,1		0,928	0,840
50	156	91,8	142,5	83,9	103	89,6	90,5	78,7		0,911	0,814
45	152	89,4	138	81,2	100	87,0	85,0	73,9		0,882	0,775
40*	147,5	86,4	132	77,2	95	82,4	79,0	68,5	1	0,844	0,729
35*	142	80,9	125	71,0	89	76,0	71,0	60,4	6	0,785	0,657
30*	134	70,3	116	60,4	81	66,1	59,0	47,0	19	0,682	(0,537)
25*	123	50,9	102,5	38,8	69	48,2	43,0	26,5	48	0,496	(0,326)

* : Die Prozentangaben sind bereits korrigiert.

Zur Bestimmung der für die Ermittlung der Bildungskurve notwendigen durchschnittlichen Ligandenzahl $\bar{n}$ werden die errechneten Werte des Bildungsgrads α in Abbildung 4.9 aufgetragen als log α gegen log c_{H_2S} (vgl. auch Abbildung 4.5).

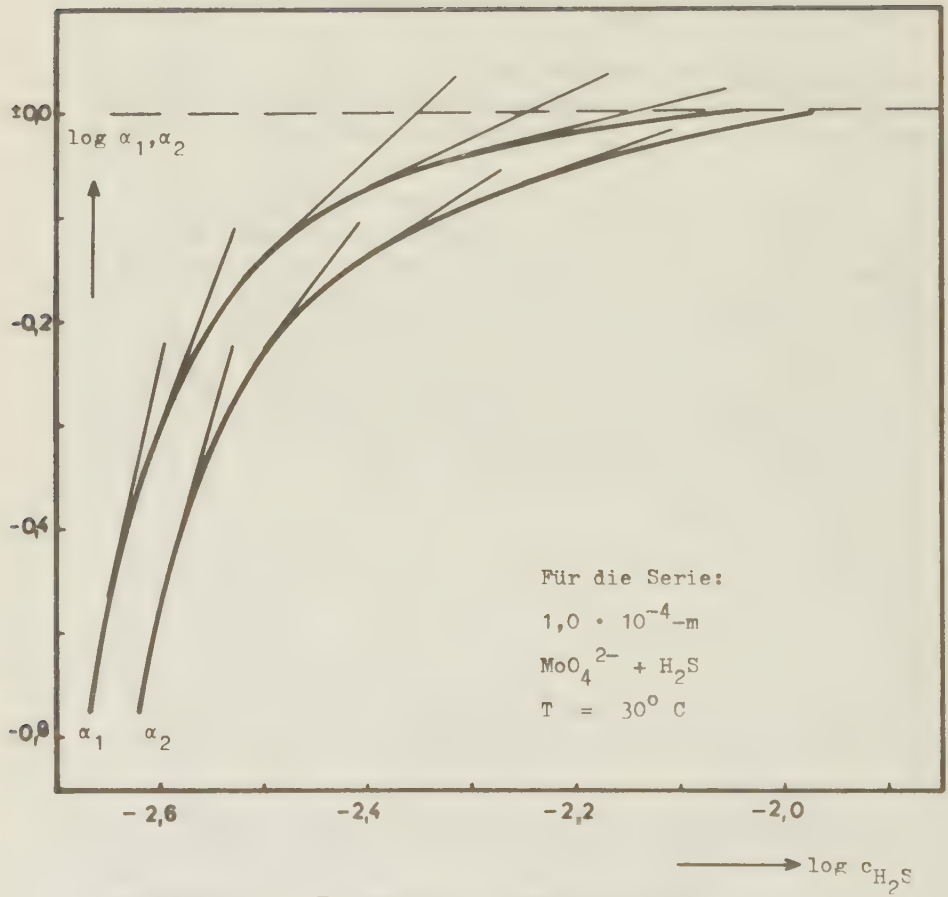
Aus der Tangentensteigung der abgebildeten Kurven lassen sich nach Gleichung (2.17) und Gleichung (4.3) Zahlenwerte für $\bar{n}$ erhalten; Diese sind in Tabelle 4.10 zusammengestellt.

Mit den Daten der Tabelle 4.10 erhält man zwei relativ parallel verlaufende Bildungskurven (vgl. Abbildung 4.10), die dem oberen ($\bar{n}_1$) bzw. dem unteren ($\bar{n}_2$) Kurvenzug der Abbildung 4.8 entsprechen. Nach Gleichung (2.19) werden die Alternativwerte der Bildungskonstanten K_2, K_3 und K_4 bestimmt. Sie sind mit denjenigen der Serien $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S bei T = 10°C und T = 57°C in Tabelle 4.11 aufgeführt und werden dort direkt mit den entsprechenden durch Feinabschätzung bestimmten Stabilitätskonstanten (vgl. Tabelle 4.8) verglichen.

Die Daten der Grob- und Fein-Abschätzung stimmen relativ gut überein.

Die Fehlerbreiten liegen bei etwa 10 - 15 %.

Die Abweichungen bei den Werten für K_2 sind durch das mit fallender Konzentration ungenauer werdende Auswertungsverfahren erklärbar:
Aus der Bildungsreaktion der ausgewählten Spezies MoS_4^{2-} wird auf die Bildungsverhältnisse des Gesamtsystems geschlossen.



Abschätzung von $\bar{n}$ - Werten aus der Darstellung log α gegen log c_{H_2S}

Abb. 4.9

Tabelle 4.10

Steigungswinkel und $\bar{n}$ - Werte für die Grobabschätzung der

Serie 1,0 . 10^{-4}-m MoO_4^{2-} + H_2S bei T = 30° C

log c_{H_2S}	γ_1	tan γ_1	$\bar{n}_1 = 4-\tan\gamma_1$	γ_2	tan γ_2	$\bar{n}_2 = 4-\tan\gamma_2$
-1,959				0	0,0	4,0
-2,0				9	0,1584	3,8416
-2,046	0	0,0	4,0			
-2,05	6	0,1051	3,8949	12	0,2126	3,7874
-2,10	9	0,1584	3,8416	16	0,2867	3,7133
-2,15	9	0,1584	3,8416	16	0,2867	3,7133
-2,20	11	0,1944	3,8056	18	0,3249	3,6751
-2,25	11	0,1944	3,8056	20	0,3640	3,6360
-2,30	13	0,2309	3,7691	22	0,4040	3,5960
-2,35	19	0,3443	3,6557	26	0,4877	3,5123
-2,40	26	0,4877	3,5123	34	0,6745	3,3255
-2,45	33	0,6494	3,3506	42	0,9004	3,0996
-2,50	44	0,9657	3,0343	53	1,327	2,673
-2,55	56	1,483	2,517	66	2,246	1,754
-2,60	69	2,605	1,395	74	3,487	0,513

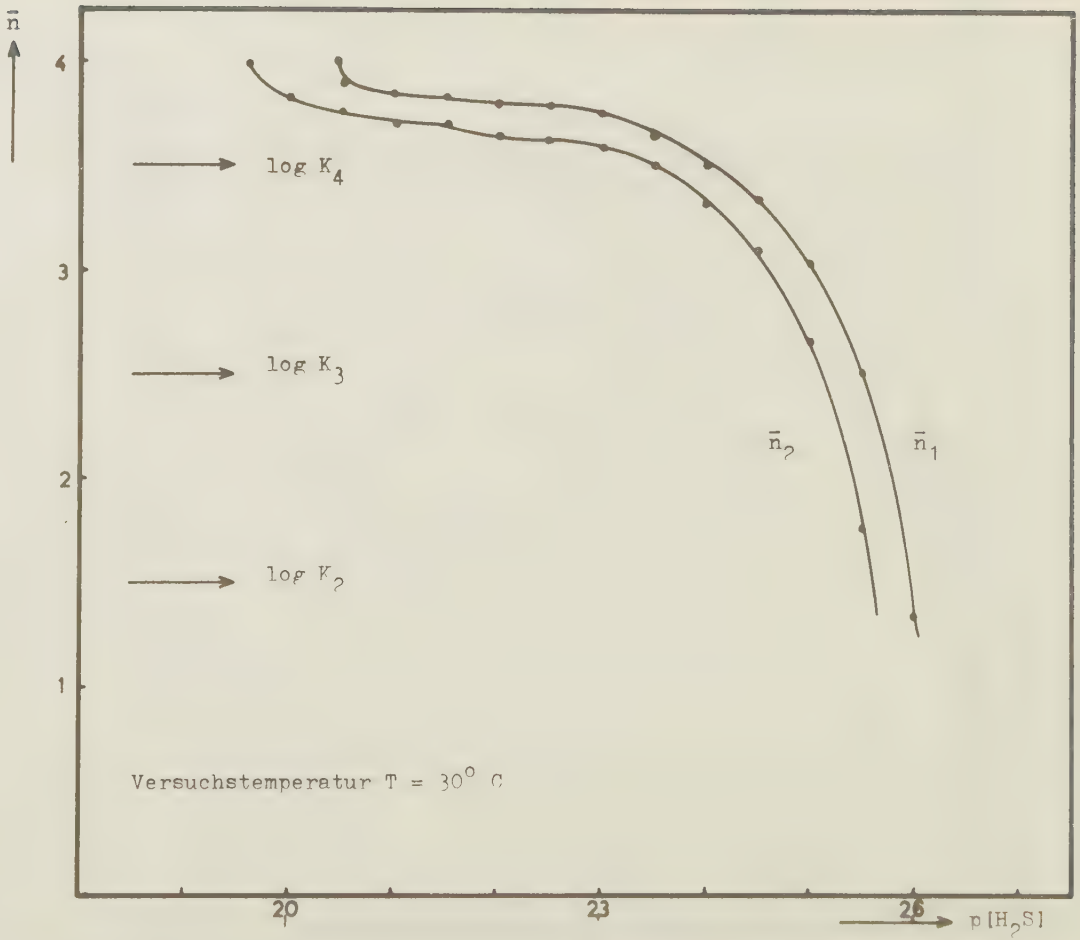


Abb. 4.10

Abschätzung des Bildungskurvenverlaufs für die Serie $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-}+H_2S

Tabelle 4.11

Vergleich der durch Grob- und Feinabschätzung erhaltenen Stabilitätskonstanten für die Lösungen $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-}+H_2S

	10° C		30° C		57° C	
$\log K_4$	2,400 2,345	2,3075	2,405 2,350	2,3525	2,380	2,375
$\log K_3$	2,570 2,525	2,525	2,550 2,510	2,5375	2,625 2,600	2,5825
$\log K_2$	2,647 2,635	2,6025	2,595 2,560	2,615	2,725 2,710	2,6775
$K_4 \cdot 10^2$	2,51 2,21	2,03	2,52 2,24	2,25	2,40	2,37
$K_3 \cdot 10^2$	3,72 3,35	3,35	3,55 3,24	3,45	4,00 3,98	3,82
$K_2 \cdot 10^2$ l Mol^{-1}	4,44 4,32	4,00	3,94 3,63	4,12	5,31 5,13	4,76

Die Ergebnisse der Grob-Abschätzung der Stabilitätskonstanten direkt aus den gemessenen unkorrigierten Extinktionswerten der Spektren bestätigen die Aussagekraft der Bestimmungsmethode:

Das angewandte graphische Verfahren ist in weiten Grenzen relativ invariant gegen äußere Einflüsse. Dadurch wird ein schneller Überblick und eine gute Reproduzierbarkeit der Datenermittlung von Stabilitätskonstanten des Systems MoO_4^{2-}/H_2S im Konzentrationsbereich 10^{-4}-molarer Lösungen gewährleistet.

Die Begründung lautet:
Durch die Verschiebung der Eichkurven aufgrund der direkt entnommenen Extinktionswerte werden zwar die Absoluthöhen der Absorptionen nicht jedoch die Neigungsverhältnisse der Kurven geändert. Nur die letzteren werden durch das modifizierte BJERRUM-Verfahren analysiert und zur Datenermittlung benutzt.

4.1.2 10^{-3} - molare Lösungen

Die Meßergebnisse der sechs durchgeführten Serien dieses Konzentrationsbereichs, 0,5 und 1,0 · 10^{-3}-m MoO_4^{2-} + H_2S bei den Versuchstemperaturen von ca. 10^{o}, 30^{o} und 60^{o} C, lassen sich zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten mittels des Verfahrens der "korrespondierenden Lösungen" auswerten. (Vgl. Abschnitt 2.2.2.2).

Auch hier werden Einzelschritte der Methode ausführlich an den Serien der Versuchstemperatur von 30^{o} C beschrieben und die übrigen Ergebnisse nur tabellarisch aufgeführt.

4.1.2.1 Ermittlung der Bildungskurven

Es werden die in den Tabellen 3.11 bis 3.16 angegebenen Meßdaten der Absorptionsbanden bei 316/19 nm und 460/63 nm zur Auswertung verwendet, da diese weitreichend die im System vorliegenden Thioanionen charakterisieren (vgl. Tabelle 3.3) und teilweise direkt abgelesen werden können.

Einige Versuche, die Absorptionsbanden bei 288 nm und 392/94 nm ebenfalls heranzuziehen, erbrachten keine auswertbaren Ergebnisse.

Nach Gleichung (2.22) erhält man nunmehr verifizierte Eichkurven der Form

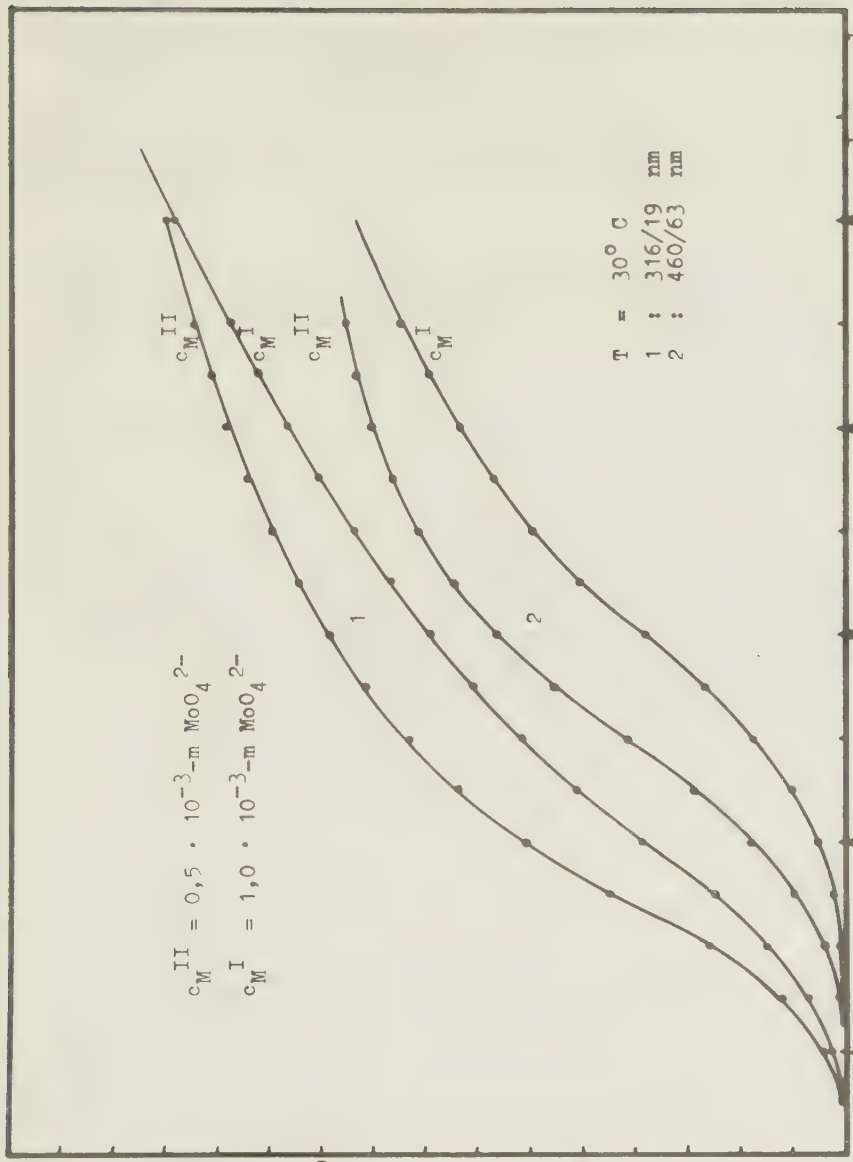
$$\varepsilon_{\lambda} = f\,(c_{H_2S}) \quad ,$$

die jeweils paarweise für die Molybdatkonzentrationen

$$c_M^{I} = 1{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ und } c_M^{II} = 0{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot l^{-1}$$

gleicher Versuchstemperatur und Bandenlage aufgetragen werden. In der graphischen Darstellung ist von den beiden Kurvenzügen stets der obere derjenige der geringeren Ausgangskonzentration.

In Abbildung 4.11 sind die aus den Tabellen 3.12 und 3.15 und der Abbildung 3.7 errechenbaren Extinktionskoeffizienten der Banden bei 316/19 nm und 460/63 nm in Abhängigkeit von der H_2S-Konzentration für die Versuchstemperatur T = 30^{o} C aufgezeichnet.



Eichkurven $\varepsilon = f(c_{H_2S})$ der Absorptionsbanden einiger Thioanionen

Abb. 4.11

An Stellen beliebig wählbarer ε - Werte werden nach dem Verfahren der "korrespondierenden Lösungen" die H_2S-Konzentrationen von Proben gleicher Extinktion, $c_{H_2S}^{I}$ und $c_{H_2S}^{II}$, erhalten.
Das Verfahren basiert auf der Annahme, daß in derartigen Lösungen auch die Zusammensetzung der Bestandteile gleichartig sein sollte.

Es lassen sich aus den Gleichungen (2.23) und (2.25) Zahlenwerte für die durchschnittliche Ligandenzahl $\bar{n}$ und die freie Ligandenkonzentration $[H_2S]$ berechnen.
Diese sind in Tabelle 4.12 aufgeführt.

Die Daten für die beiden übrigen Versuchstemperaturen sind in Tabelle 4.13 enthalten.

Mit den Werten für $\bar{n}$ und $[H_2S]$ aus den Tabellen 4.12 und 4.13 erhält man die in den Abbildungen 4.12 bis 4.14 dargestellten Bildungskurven, die auf den Absorptionen bei 316/19 nm und 460/63 nm beruhen und daher unterschiedliche Bereiche des Gesamtsystems beschreiben.

Tabelle 4.12

Nach dem Verfahren der "korrespondierenden Lösungen" erhaltene Werte für $[H_2S]$ und $\bar{n}$ der Serien mit $c_M^{II} = 0{,}5 \cdot$ und $c_M^{I} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$-m $MoO_4^{2-} + H_2S$ bei T = 30° C

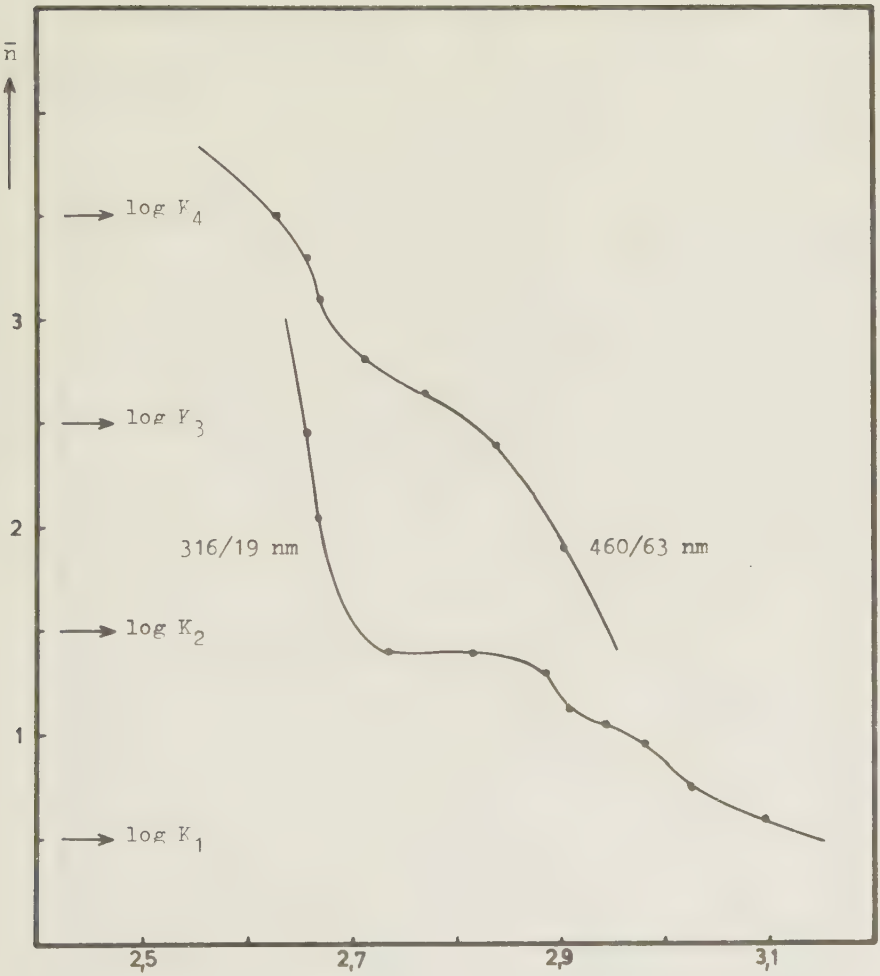
Die angegebenen Konzentrationen haben in allen Fällen die Dimension 10^{-3} Mol·l^{-1}

ε	Absorptionsbande bei 316/319 nm					Absorptionsbande bei 460/463 nm				
$\frac{10^4 \cdot l}{Mol \cdot cm}$	$c_{H_2S}^{I}$	$c_{H_2S}^{II}$	$[H_2S]$	$\bar{n}$	$\log[H_2S]$	$c_{H_2S}^{I}$	$c_{H_2S}^{II}$	$[H_2S]$	$\bar{n}$	$\log[H_2S]$
0,05	1,3	1,05	0,80	0,50	-3,0969	3,0	2,125	1,25	1,75	-2,9031
0,1	1,7	1,35	1,0	0,7	-3,0000	3,5	2,55	1,6	1,9	-2,7959
0,15	2,0	1,6	1,2	0,8	-2,9208	3,85	2,85	1,85	2,0	-2,7328
0,2	2,275	1,825	1,39	0,89	-2,8570	4,15	3,125	2,1	2,05	-2,6778
0,25	2,5	2,0	1,5	1,0	-2,8239	4,4	3,35	2,3	2,1	-2,6383
0,3	2,7	2,125	1,55	1,15	-2,8097	4,65	3,575	2,5	2,15	-2,6021
0,35	2,875	2,25	1,62	1,26	-2,7905	4,85	3,75	2,65	2,2	-2,5768
0,4	3,05	2,375	1,7	1,35	-2,7696	5,05	3,925	2,8	2,25	-2,5528
0,45	3,25	2,5	1,75	1,5	-2,7570	5,25	4,075	2,9	2,35	-2,5376
0,5	3,45	2,65	1,85	1,6	-2,7328	5,45	4,275	3,1	2,35	-2,5086
0,55	3,65	2,8	1,95	1,7	-2,7100	5,7	4,45	3,2	2,5	-2,4949
0,6	3,9	2,95	2,0	1,9	-2,6990	6,0	4,675	3,35	2,65	-2,4750
0,65	4,15	3,125	2,1	2,05	-2,6778	6,3	4,9	3,5	2,8	-2,4559
0,7	4,4	3,3	2,2	2,2	-2,6576	6,65	5,15	3,65	3,0	-2,4377
0,75	4,7	3,5	2,3	2,4	-2,6383	7,075	5,5	3,935	3,14	-2,4051
0,8	5,0	3,75	2,5	2,5	-2,6021	7,5	5,85	4,2	3,3	-2,3872
0,85	5,3	4,0	2,7	2,6	-2,5686	8,0	6,25	4,5	3,5	-2,3468
0,9	5,675	4,3	2,92	2,75	-2,5346					
0,95	6,05	4,65	3,25	2,8	-2,4881					
1,0	6,45	5,05	3,65	2,8	-2,4377					

Tabelle 4.13

$[H_2S]$- (10^{-3} Mol·l^{-1}) und $\bar{n}$ - Werte der Serien 0,5 und 1,0 · 10^{-3}-m MoO_4^{2-} + H_2S

ε $10^4 \cdot \frac{1}{Mol \cdot cm}$	11/12° C				30° C				61/62° C			
	316/319	nm	460/463	nm	316/319	nm	460/463	nm	316/319	nm	460/463	nm
	$[H_2S]$	$\bar{n}$	$[H_2S]$	$\bar{n}$	$[H_2S]$	$\bar{n}$	$[H_2S]$	$\bar{n}$	$[H_2S]$	$\bar{n}$	$[H_2S]$	$\bar{n}$
0,05	0,80	0,60	1,25	1,90	0,80	0,50	1,25	1,75	1,05	0,20	1,35	0,90
0,1	0,95	0,75	1,45	2,40	1,00	0,70	1,60	1,90	1,30	0,45	1,63	1,10
0,15	1,05	0,95	1,70	2,65	1,20	0,80	1,85	2,00	1,54	0,49	1,80	1,30
0,2	1,14	1,06	1,95	2,80	1,39	0,89	2,10	2,05	1,65	0,60	1,85	1,60
0,25	1,24	1,12	2,05	3,10	1,50	1,00	2,30	2,10	1,75	0,70	2,00	1,70
0,3	1,275	1,25	2,20	3,30	1,55	1,15	2,50	2,15	1,90	0,70	2,00	2,00
0,35	1,35	1,30	2,35	3,50	1,62	1,26	2,65	2,20	2,15	0,70	2,10	2,10
0,4	1,40	1,40			1,70	1,35	2,80	2,25	2,00	0,90	2,15	2,25
0,45	1,525	1,40			1,75	1,50	2,90	2,35	2,10	0,90	2,15	2,50
0,5	1,65	1,40			1,85	1,60	3,10	2,35	2,05	1,10	2,15	2,75
0,55	1,85	1,40			1,95	1,70	3,20	2,50	2,13	1,15	2,10	3,05
0,6	1,95	1,55			2,00	1,90	3,35	2,65	2,15	1,30	2,00	3,50
0,65	2,10	1,70			2,10	2,05	3,50	2,80	2,20	1,40	2,00	3,85
0,7	2,15	2,05			2,20	2,20	3,65	3,00	2,20	1,60		
0,75	2,20	2,45			2,30	2,40	3,94	3,14	2,20	1,85		
0,8	2,15	3,15			2,50	2,50	4,20	3,30	2,25	2,05		
0,85					2,70	2,60	4,50	3,50	2,30	2,30		
0,9					2,92	2,75			2,40	2,50		
0,95					3,25	2,80			2,50	2,70		
1,0					3,65	2,80			2,55	3,00		
1,05									2,80	3,10		
1,10									3,10	3,20		
1,15									3,35	3,40		
1,20									3,85	3,35		



Bildungskurven für das System MoO_4^{2-}/H_2S in 10^{-3}-molaren Lösungen bei T = 11/12° C

Abb. 4.12

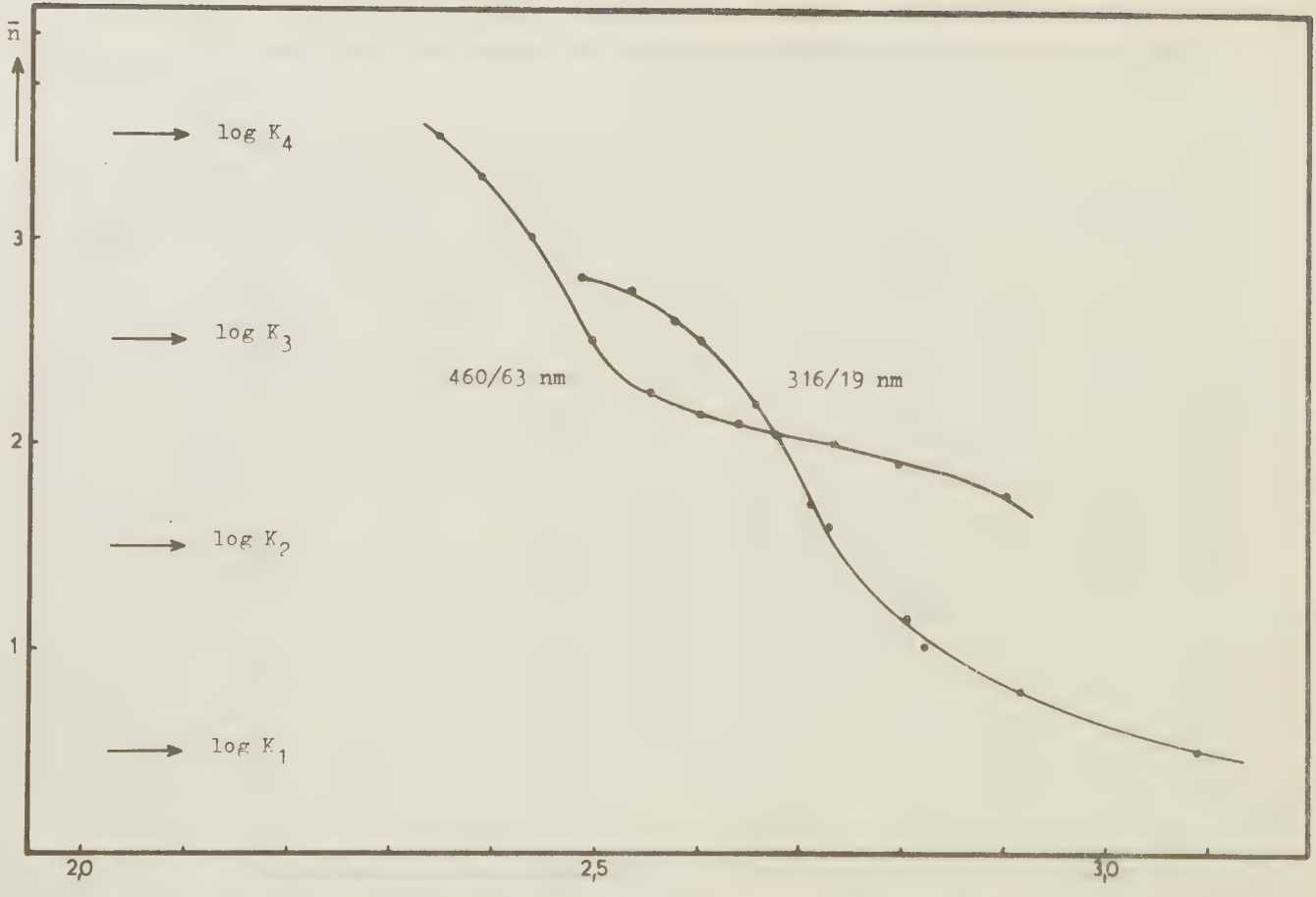


Abb. 4.13 Bildungskurven für das System MoO_4^{2-}/H_2S in 10^{-3}-molaren Lösungen bei T=30° C

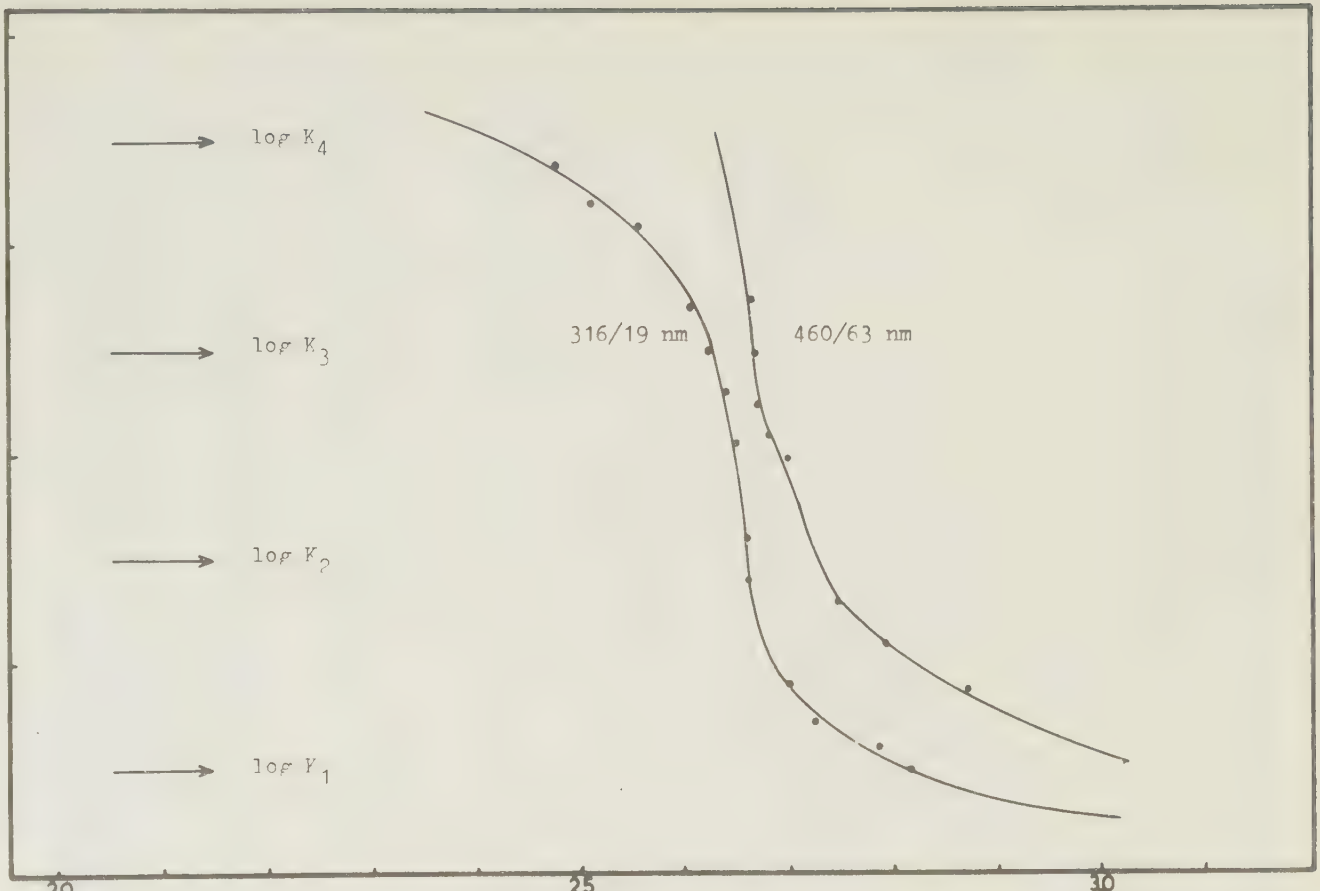


Abb. 4.14 Bildungskurven für das System MoO_4^{2-}/H_2S in 10^{-3}-molaren Lösungen bei T=61/62° C

4.1.2.2 Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Aus den Bildungskurven (Abbildungen 4.12 bis 4.14) lassen sich die individuellen Bildungskonstanten an den Stellen halbzahliger $\bar{n}$ - Werte in logarithmischer Form entnehmen (vgl. die Abschnitte 2.2.1.4 und 4.1.1.4).
Die ermittelten Stabilitätskonstanten $K_1,..,K_4$ für den Bereich 10^{-3}-m MoO_4^{2-} + H_2S sind in Tabelle 4.14 zusammengestellt.

Tabelle 4.14

Nach dem Verfahren der "korrespondierenden Lösungen" erhaltene Stabilitätskonstanten

	11/12° C		30° C		61/62° C	
	316/19 nm	460/63 nm	316/19 nm	460/63 nm	316/19 nm	460/63 nm
log K_1	3,145		3,0969		2,81	3,025
log K_2	2,705	2,945	2,74		2,66	2,725
log K_3	2,655	2,8125	2,6025	2,495	2,625	2,665
log K_4		2,6289		2,345	2,425	2,63
$K_1 \cdot 10^3$	1,40		1,25		(0,65)	1,06
$K_2 \cdot 10^2$	5,07	(8,81)	5,50		4,57	5,31
$K_3 \cdot 10^2$	4,52	6,49	4,00	3,13	4,22	4,62
$K_4 \cdot 10^2$ ($l \cdot Mol^{-1}$)		4,26		2,21	2,66	4,27

Die in Klammern gesetzten Werte weichen sehr stark von den übrigen ab und werden daher auch bei qualitativen Betrachtungen vernachlässigt.
Die starke Streuung kann teilweise begründet werden durch die Bestimmungsmethode, bei der die Auswertung über zwei Absorptionsbanden erfolgt, die nicht völlig übereinstimmend die unterschiedlichen Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ des Systems MoO_4^{2-}/H_2S charakterisieren.

Auch störende Nebenreaktionen, wie z.B. Hydrolysevorgänge, wirken in diesem Konzentrationsbereich stärker auf die Gleichgewichtseinstellungen ein. Die Reaktionsbeeinflussung durch die Veränderung der Versuchstemperatur erscheint unspezifisch, so daß sich sinnvolle thermodynamische Daten hieraus nicht berechnen lassen.

Die erhaltenen Zahlenwerte der Stabilitätskonstanten 10^{-3}-molarer Lösungen sollten daher nur orientierend angewendet werden, obwohl sie im direkten Vergleich (siehe Tabelle 4.8) die Daten aus 10^{-4}-molaren Lösungen weitgehend bestätigen:

Die Übereinstimmung bei den K_1-Werten ist recht gut. Die Zahlenwerte von K_2 und K_3 sind etwas zu groß im Bereich höherer Versuchskonzentrationen. Die K_4-Werte sind aufgrund der Nebenreaktionen starken Schwankungen unterworfen und stimmen nur teilweise mit denjenigen des 10^{-4}-molaren Bereichs überein.

4.1.2.3 Fehlergrenzen und Reproduzierbarkeit

Prinzipiell läßt sich über die Fehlergrenzen das in Abschnitt 4.1.1.5 Gesagte wiederholen.
Es erscheint jedoch aufgrund der starken Streuung der Werte (vgl. Tabelle 4.14) unsinnig, diese mehr als qualitativ zu bewerten und mit Fehlerbreiten anzugeben.

Die Reproduzierbarkeit wird durch den Vergleich der Zahlenwerte der Tabelle 4.8 und 4.14 weitgehend bestätigt. Auch für diese Auswertungsmethode der "korrespondierenden Lösungen" läßt sich ein generalisierendes Verfahren andeuten.
Es können, wie in Abschnitt 4.1.1.6 für den 10^{-4}-molaren Bereich angegeben, hier ebenfalls für die Absorptionsbande bei 316/19 nm die direkt aus dem Spektrum entnommenen,unkorrigierten Extinktionswerte verwendet werden.
Auch das Verfahren der "korrespondierenden Lösungen" ist recht invariant gegenüber wechselnden Absorptionshöhen, vorausgesetzt, die Neigungsverhältnisse der beiden zu vergleichenden Eichkurven bleiben erhalten.

4.1.3 Der Fall der unendlichen Verdünnung ; Standardwerte

Die Standardwerte von Gleichgewichtskonstanten lassen sich auf drei Wegen ermitteln[16]:

1. Die Untersuchungen werden in sehr stark verdünnten Lösungen durchgeführt. Die Aktivitätskoeffizienten f_i der beteiligten Reaktionspartner können alle gleich eins gesetzt werden.

2. Die Untersuchungen werden in Lösungen unterschiedlicher Konzentrationsverhältnisse, z.B. mit variablen Mengen an Neutralsalz, durchgeführt. Die für verschiedene Konzentrationen ermittelten Werte K_c werden auf den Wert K als Grenzwert bei unendlicher Verdünnung extrapoliert.

3. Die zur Bestimmung notwendigen Aktivitätskoeffizienten werden durch gesonderte Messungen oder aufgrund theoretischer Abschätzungen aus der DEBYE - HÜCKEL - Theorie näherungsweise erhalten, wobei aber nur einfache Ionen betrachtet werden können.

Im vorliegenden Fall der stufenweisen Bildung der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ lassen sich nach Pos.1 und 2 die ermittelten Bildungskonstanten des Bereichs 10^{-4}-molarer Lösungen (noch unterstützt durch die qualitative Bestätigung der erhaltenen Werte aus 10^{-3}-molaren Lösungen)den gesuchten Standardwerten gleichsetzen.

Gemittelt aus den Untersuchungsergebnissen dieser Arbeit und mit den in Abschnitt 4.1.1.5 angegebenen Fehlergrenzen versehen erhält man die folgenden individuellen Stabilitätskonstanten des Systems MoO_4^{2-}/H_2S in verdünnter wäßriger Lösung:

$$K_1 = (1{,}14 \pm 0{,}17) \cdot 10^3 \quad l \cdot Mol^{-1}$$

$$K_2 = (4{,}24 \pm 0{,}64) \cdot 10^2 \quad l \cdot Mol^{-1}$$

$$K_3 = (3{,}48 \pm 0{,}52) \cdot 10^2 \quad l \cdot Mol^{-1}$$

$$K_4 = (2{,}31 \pm 0{,}35) \cdot 10^2 \quad l \cdot Mol^{-1}$$

4.1.4 Berechnung thermodynamischer Daten

Aus den bei verschiedenen Versuchstemperaturen ermittelten Bruttobildungskonstanten β_4 der Gesamtreaktion

$$(4.4) \qquad MoO_4^{2-} + 4\ H_2S \underset{\beta_4'}{\overset{\beta_4}{\rightleftharpoons}} MoS_4^{2-} + 4\ H_2O$$

lassen sich thermodynamische Daten für das System berechnen. Es können nur die Ergebnisse der 10^{-4}-molaren Lösungen zur Bestimmung herangezogen werden. (Vgl. Abschnitt 4.1.2.2).

Die vorgegebene Temperaturerhöhung ΔT von ungefähr 40° beeinflußt in charakteristischer Weise die Gleichgewichtseinstellung und den Reaktionsablauf der Thioanionenbildung. Es erfolgt eine deutliche Verlagerung hin zu den höher geschwefelten Spezies. Es liegt eine endotherme Reaktion vor (vgl. Abschnitt 3.1.4.4).

Man erhält nach Abschnitt 2.2.3 Standardwerte der Enthalpie, $\Delta H_c'$, der freien Enthalpie, $\Delta G_c'$, und der Entropie, $\Delta S_c'$, bezogen auf die Standardtemperatur $T = 25^{\circ}\ C = 298^{\circ}\ K$ und die vorliegende ionale Konzentration in den untersuchten Probelösungen (vgl. Tabelle 4.3) mit

$$c_{NaCl} = 0{,}1\ Mol \cdot l^{-1}$$

$$c_{NaOH} = 10^{-3}\ Mol \cdot l^{-1} \qquad pH = 6{,}5\text{-}7{,}5$$

Die zur Berechnung benötigten Bruttobildungskonstanten und ihre Logarithmen werden aus den Tabellen 4.7 und 4.8 entnommen. Sie lauten:

für $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m $MoO_4^{2-} + H_2S$

$$\beta_4^{284} = 2{,}73 \cdot 10^{10}\ l^4 \cdot Mol^{-4}\ , \quad \log \beta_4^{284} = 10{,}4356$$

$$\beta_4^{334} = 5{,}13 \cdot 10^{10}\ l^4 \cdot Mol^{-4}\ , \quad \log \beta_4^{334} = 10{,}7105$$

und für $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S

$\beta_4^{283} = 2{,}79 \cdot 10^{10}\ l^4 \cdot Mol^{-4}$, $\log \beta_4^{283} = 10{,}4460$

$\beta_4^{330} = 5{,}76 \cdot 10^{10}\ l^4 \cdot Mol^{-4}$, $\log \beta_4^{330} = 10{,}7600$

Aus der Beziehung

$$(4.5) \qquad \frac{\Delta \ln K_c}{\Delta T} = \frac{\Delta \ln \beta}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{Rkt}}{R\,T^2}$$

erhält man die Bildungsenthalpie der Reaktion:

für $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-}+H_2S : $\Delta H_R = 2{,}38$ kcal·Mol^{-1}

für $1{,}0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-}+H_2S : $\Delta H_R = 2{,}85$ kcal·Mol^{-1}

Der Wert von ΔH_R kann gleichgesetzt werden mit $\Delta H_c'$, da die Bildungsenthalpie der Reaktion im untersuchten Temperaturintervall, das die Standardtemperatur T = 298° K einschließt, in 1. Näherung als konstant angesehen werden kann.

Anhand der Gleichungen (2.31) und (2.32) lassen sich die freie Enthalpie und die Entropie der Reaktion ermitteln.

Für $0{,}5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S folgt mit

$\beta_4^{298} = 3{,}40 \cdot 10^{10}\ l^4 \cdot Mol^{-4}$ und

$\log \beta_4^{298} = 10{,}5315$

$\Delta G_c' = -14{,}3$ kcal · Mol^{-1}

$\Delta S_c' = 56{,}1$ cal · grd^{-1} · Mol^{-1}

Für $1,0 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + H_2S folgt mit

$$\beta_4^{298} = 3,74 \cdot 10^{10}\ l^4 \cdot Mol^{-4} \quad \text{und}$$

$$\log \beta_4^{298} = 10,5729$$

$$\Delta G_c' = -14,4\ kcal \cdot Mol^{-1}$$

$$\Delta S_c' = 57,9\ cal \cdot grd^{-1} \cdot Mol^{-1}$$

Gemittelt und mit Fehlergrenzen von 15 % versehen (vgl. Abschnitt 4.1.1.5) lauten die thermodynamischen Daten des Systems MoO_4^{2-}/H_2S in verdünnter wäßriger Lösung:

$$\Delta H_c' = (2,62 \pm 0,39)\ kcal \cdot Mol^{-1}$$

$$\Delta G_c' = -(14,35 \pm 2,15)\ kcal \cdot Mol^{-1}$$

$$\Delta S_c' = (57,0 \pm 8,50)\ cal \cdot grd^{-1} \cdot Mol^{-1}$$

4.2 Kinetische Betrachtung

Werden die Meßergebnisse der Tabellen 3.20 bis 3.31 in der Form Logarithmus der Extinktion gegen die Versuchsdauer t aufgetragen, erhält man lineare Beziehungen unterschiedlicher Steigung für die angegebenen Wellenlängen.

Diese Geraden lassen sich Aufbau- bzw. Abbaureaktionen der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ zuordnen.
In Abbildung 4.15 sind die Werte für die als Beispiel ausgewählte Probe

$5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + ca. 0,1-m H_2S bei T = 11,5° C

verwendet worden (vgl. Tabelle 3.26).

Da die Bandenmaxima mehreren Thiospezies gleichzeitig zugeordnet werden können (vgl. Tabelle 3.1 und 3.3), werden zwar Teilschritte der Gesamtreaktion, nicht jedoch die Bildung oder der Abbau der einzelnen Ionen charakterisiert. Auch bei der Berücksichtigung von isosbestischen Punkten[47,53] in den Elektronenspektren eines Reaktionsverlaufs liegen vielfach mindestens zwei Thioanionen nebeneinander vor.

Die angewendeten experimentellen Bedingungen (vgl. Abschnitt 3.2.2) ermöglichen die Untersuchung von Reaktionen der Anionen $MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$ und MoS_4^{2-} sowie von Folgeprodukten.

Eine Aussage über das MoO_3S^{2-} - Ion bzw. seine Vorstufe ist hier nicht möglich, da für die schnell ablaufenden Reaktionen der Bildung und Umwandlung spezielle Untersuchungsmethoden benötigt werden[14].

Die hohe H_2S - Konzentration im Reaktionsgemisch wird durch die Verwendung von gesättigter ca. 0,1 - molarer wäßriger H_2S - Lösung zur Probenherstellung hervorgerufen. Sie sollte sich während des Reaktionsablaufs nicht wesentlich ändern.

Dann folgt aufgrund der Linearität von log Ext. gegen t für die in Gleichung (2.35) eingeführten Reaktionsordnungen anhand von Gleichung (2.36)

$$b = 1 \quad , \text{ wenn } a = \text{const.}$$

Die Gesamtreaktion und auch alle Teilschritte der Bildung der Thiomolybdatanionen sind pseudo-erster Ordnung in MoO_4^{2-} bzw. den folgenden Teilchen.

Das entsprechende Verfahren zur Bestimmung der Ordnung a (hoher Überschuß von Thioanionen, geringe H_2S - Konzentration) läßt sich aus meßtechnischen Gründen nicht durchführen.

Aus der Variation der H_2S - Konzentration[14] konnte diese Größe ermittelt werden zu

$$a = 1 \quad , \text{ d.h.}$$

die Bildungsreaktionen sind auch erster Ordnung in H_2S.

Bezeichnung der Geraden in Abbildung 4.15

1: 288 nm überwiegend Abbaureaktion des $MoO_2S_2^{2-}$

2: 392/394 nm Aufbau $MoOS_3^{2-}$ und Abbau $MoO_2S_2^{2-}$

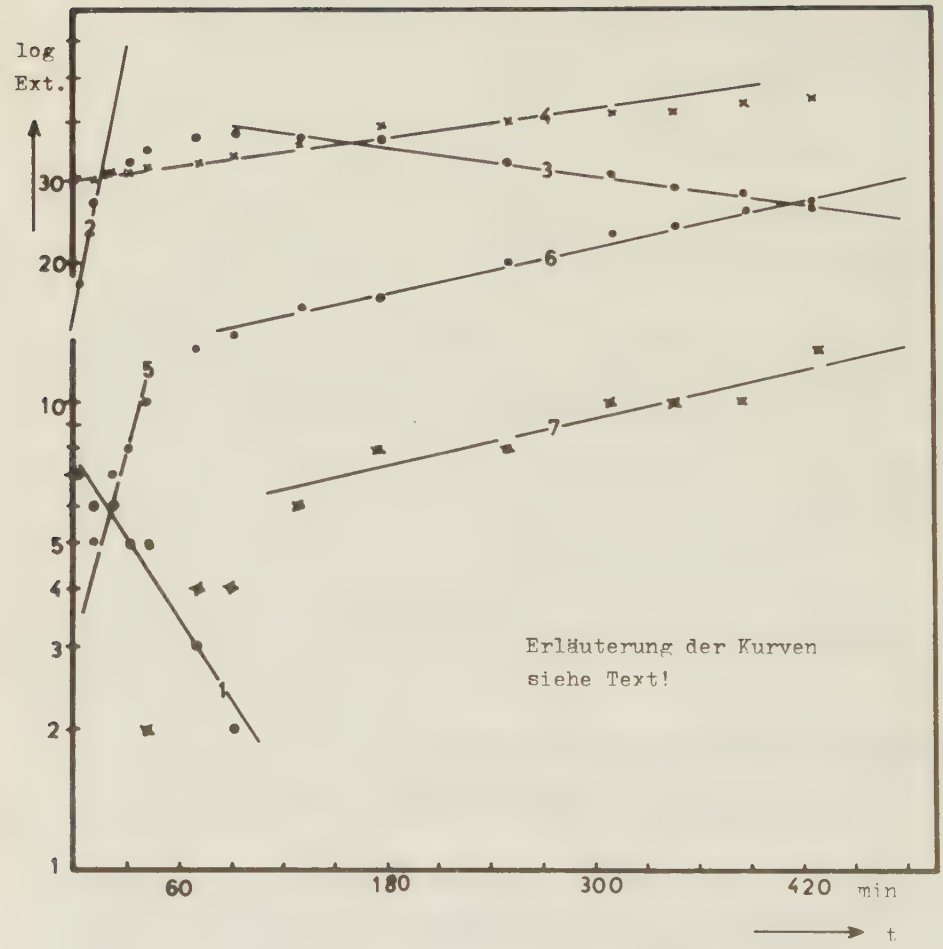
3: 392/394 nm überwiegend Abbau $MoOS_3^{2-}$

4: 316/319 nm Abbau $MoO_2S_2^{2-}$, Auf- u. Abbau $MoOS_3^{2-}$, Aufbau MoS_4^{2-}

5: 460/463 nm Aufbau $MoOS_3^{2-}$, Aufbau MoS_4^{2-}

6: 460/463 nm Abbau $MoOS_3^{2-}$, Aufbau MoS_4^{2-}, Nebenreaktion

7: 265/270 nm Nebenreaktion: Aufbau eines Dimeren



Zeitliche Veränderung der Extinktion der Absorptionsbanden

der Probe $5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + ca. 0,1-m H_2S bei T = 11,5° C

Abb. 4.15

4.2.1 Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Aussagen über Teilschritte der Bildungs- und Abbaureaktionen der Thioanionen lassen sich erhalten, wenn es gelingt, die Meßwerte der Extinktion der Absorptionsbanden (vgl. Tabellen 3.20 bis 3.31) anteilig für die einzelnen Spezies zu bestimmen.

4.2.1.1 Berechnung der Umwandlung in einzelne Thioanionen

Unter der Annahme, daß die gemessenen Extinktionswerte bei 288 nm aufgrund der sehr schnell ablaufenden Bildung und Umwandlung des MoO_3S^{2-} - Ions[14] allein dem $MoO_2S_2^{2-}$ - Ion zugeordnet werden können, ist es möglich, die individuelle Absorption und die prozentuale Umwandlung für die Anionen $MoOS_3^{2-}$ und MoS_4^{2-} zu berechnen (siehe Abschnitt 4.1.1.1).

Die Absorption bei 265/270 nm wird einem einheitlichen Folgeprodukt der höher geschwefelten Thioanionen zugeschrieben.

In Tabelle 4.15 wird für die bereits angeführte Probe

$$5 \cdot 10^{-4}\text{-m } MoO_4^{2-} + 0{,}09\text{-m } H_2S \text{ bei } T = 11{,}5^{\circ}\,C$$

(vgl. die Tabellen 3.26 und 3.19) die Bestimmung der Umwandlung in die vorliegenden Thiospezies exemplarisch durchgeführt.

Tabelle 4.15

Extinktionen und prozentuale Umwandlung für die einzelnen Thioanionen der Probe $5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 11,5° C (Extinktion mit 1 mm-Küvette gemessen)

Nr	288 nm		392/394 nm			460/463 nm			
	$MoO_2S_2^{2-}$		$MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$		$MoOS_3^{2-}$	$MoOS_3^{2-}$, MoS_4^{2-}		MoS_4^{2-}	
	Ext. gem.	%	Ext. gem.	An-teil Di	Ext. korr.	%	Ext. gem.	An-teil Tri	Ext. korr.	%
1	0,07	46,7	0,18	0,07	0,11	25,2	0,01	0,030		
2	0,06	40,0	0,27	0,06	0,21	48,3	0,05	0,055		
3	0,06	40,0	0,31	0,06	0,25	57,5	0,07	0,065		
4	0,05	33,3	0,33	0,05	0,28	64,4	0,08	0,075		
5	0,05	33,3	0,35	0,05	0,30	69,0	0,10	0,080	0,02	3,5
6	0,03	20,0	0,37	0,03	0,34	78,0	0,13	0,090	0,04	7,0
7	0,02	13,3	0,38	0,02	0,36	82,7	0,14	0,095	0,045	7,8
8			0,37		0,37	85,1	0,16	0,10	0,06	10,4
9			0,37		0,37	85,1	0,17	0,10	0,07	12,2
10			0,33		0,33	75,8	0,20	0,09	0,11	19,1
11			0,31		0,31	71,3	0,23	0,08	0,15	26,1
12			0,29		0,29	66,7	0,24	0,075	0,165	28,7
13			0,28		0,28	64,4	0,26	0,075	0,185	32,2
14			0,26		0,26	59,8	0,27	0,07	0,20	34,8

Tabelle 4.15 Fortsetzung

Nr	316/319 nm						265/270 nm	Versuchszeit
	$MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$, MoS_4^{2-}		$MoOS_3^{2-}$, MoS_4^{2-}		MoS_4^{2-}		Dimeres	
	Ext. gem.	Anteil Di	Ext. korr.	Anteil Tri	Ext. korr.	%	Ext. gem.	h : min: sec
1	0,30	0,14	0,16	0,085	0,075			0:01:30
2	0,30	0,12	0,18	0,16	0,02			0:11:30
3	0,31	0,12	0,19	0,19				0:21:30
4	0,31	0,10	0,21	0,21			0,01	0:31:30
5	0,32	0,10	0,22	0,23			0,02	0:41:30
6	0,33	0,06	0,27	0,26	0,01		0,04	1:11:30
7	0,34	0,04	0,30	0,27	0,03	3,7	0,04	1:31:30
8	0,36		0,36	0,28	0,08	9,9	0,06	2:11:30
9	0,39		0,39	0,28	0,11	13,6	0,08	2:56:30
10	0,40		0,40	0,25	0,15	18,5	0,08	4:11:30
11	0,42		0,42	0,235	0,185	22,8	0,10	5:11:30
12	0,42		0,42	0,22	0,20	24,7	0,10	5:46:30
13	0,44		0,44	0,21	0,23	28,4	0,10	6:26:30
14	0,45		0,45	0,20	0,25	30,9	0,13	7:06:30

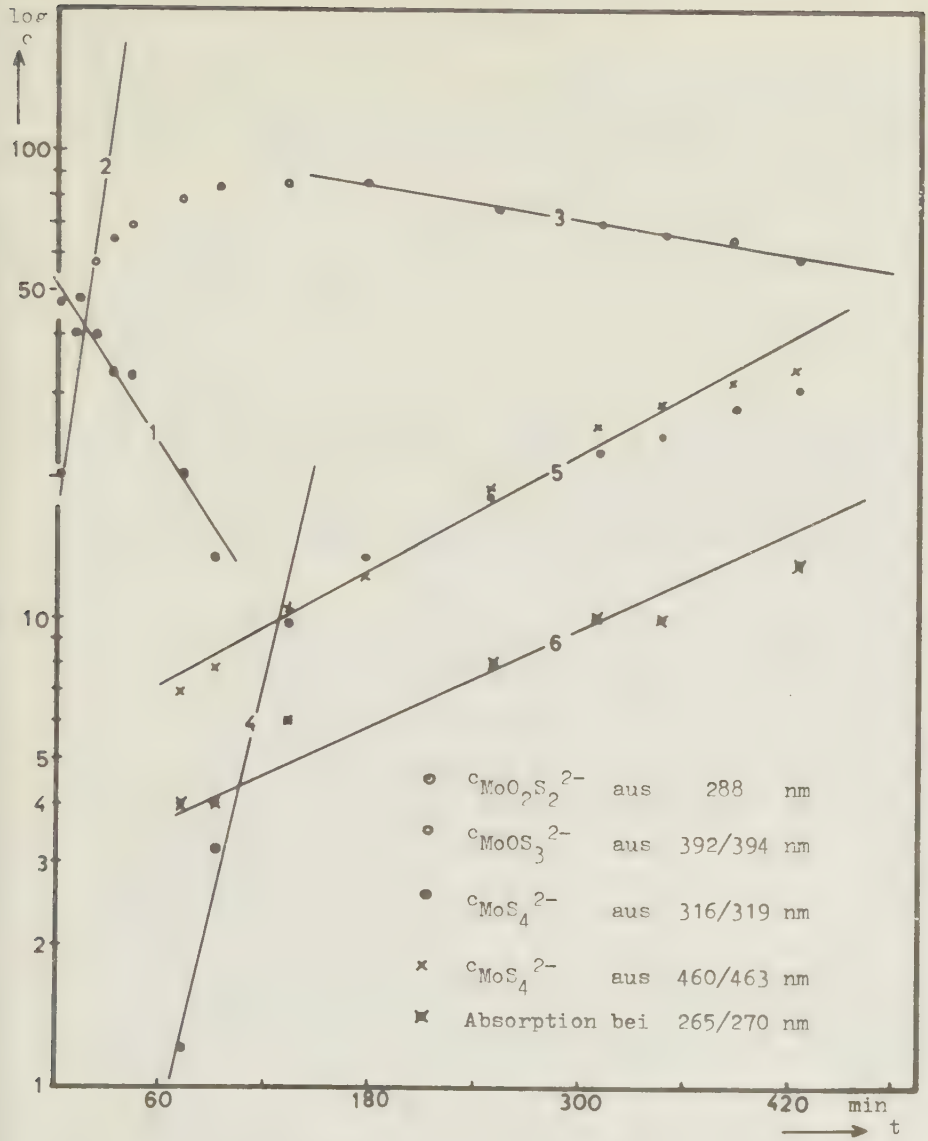
4.2.1.2 RG - Konstanten einiger Teilreaktionen

Werden die Werte aus Tabelle 4.15 als zeitliche Konzentrationsänderung logarithmisch dargestellt, so erhält man die Abbildung 4.16.

Für das "dimere" Folgeprodukt kann nur die erhaltene Absorption gegen t aufgetragen werden, da der zur Berechnung der prozentualen Umwandlung notwendige Extinktionskoeffizient dieser Spezies noch nicht hinreichend bekannt ist (vgl. Abschnitt 4.1.1.1).

Es sind maximal sechs verschiedene Geraden zu erhalten, die den folgenden Einzelreaktionen des Gesamtsystems entsprechen:

1.	$MoO_2S_2^{2-}$	Abbaureaktion	Abnahme der Absorption bei 288 nm
2.	$MoOS_3^{2-}$	Aufbaureaktion	Zunahme der Absorption bei 392/394 nm
3.	$MoOS_3^{2-}$	Abbaureaktion	Abnahme der Absorption bei 392/394 nm
4.	MoS_4^{2-}	Aufbaureaktion	Zunahme der Absorptionen bei 316/319 nm und 460/463 nm
5.	Folgeprodukt	Aufbaureaktion	im Verlauf der MoS_4^{2-}-Bildung verringerte Zunahme der Absorptionen bei 460/463 nm und 316/319 nm
6.	Folgeprodukt	Aufbaureaktion	Zunahme der Absorption bei 265/270 nm



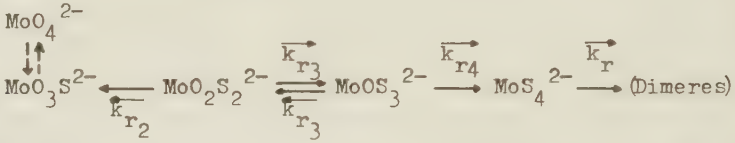
Zeitliche Veränderung der Konzentration einiger Thioanionen für die Probe 5 · 10^{-4}-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T = 11,5° C

Nähere Erläuterungen der Kurven siehe Text!

Abb. 4.16

Das System MoO_4^{2-}/H_2S läßt sich unter den angewendeten Versuchsbedingungen (vgl. Tabelle 3.19) nur teilweise durch die Gleichungen (2.34) und (3.4) beschreiben.
Man erhält das Reaktionsschema:

(4.6)



Aus den Steigungen der Geraden in Abbildung 4.16 erhält man für die RG-Konstanten der Teilreaktion vorläufige k'-Werte, die sich von standardisierten k_r-Werten durch den konstanten Faktor 2,303 und die vorliegende H_2S-Konzentration unterscheiden.
Für die ausgewählte Probe $5 \cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei T=11,5°C lauten sie:

$\overleftarrow{k_2'}$	= $-9{,}6 \cdot 10^{-5}$	sec^{-1}	Abbaureaktion von $MoO_2S_2^{2-}$
$\overrightarrow{k_3'}$	= $4{,}3 \cdot 10^{-4}$	sec^{-1}	Bildungsreaktion von $MoOS_3^{2-}$
$\overleftarrow{k_3'}$	= $-1{,}0 \cdot 10^{-5}$	sec^{-1}	Abbaureaktion von $MoOS_3^{2-}$
$\overrightarrow{k_4'}$	= $2{,}7 \cdot 10^{-4}$	sec^{-1}	Bildungsreaktion von MoS_4^{2-}
$\overrightarrow{k_{F1}'}$	= $3{,}4 \cdot 10^{-5}$	sec^{-1}	Bildungsreaktion des Dimeren durch Konzentrationsänderung des MoS_4^{2-}
$\overrightarrow{k_{F2}'}$	= $2{,}9 \cdot 10^{-5}$	sec^{-1}	Bildungsreaktion des Dimeren durch Absorptionszunahme bei 265/270 nm

Um die aus den Geradensteigungen erhaltenen k' - Werte aller Proben direkt miteinander vergleichen zu können, werden RG-Konstanten k* entsprechend Gleichung (2.36) als

(4.7) $$k^* = k' / c_{H_2S}$$

ermittelt.
Die k*-Werte unterscheiden sich von den RG-Konstanten k_r weiterhin durch den Faktor 2,303 (Umrechnung auf ln), sind jedoch praxisgerechter. Die k*-Werte aller Proben sind in Tabelle 4.16 zusammengestellt.

Tabelle 4.16

k* - Werte (in 10^{-4} $l \cdot Mol^{-1} sec^{-1}$) der untersuchten Proben

	0,5			1,0			5,0			10		
$\cdot 10^{-4}$-m MoO_4^{2-} + 0,09-m H_2S bei den Versuchstemperaturen (in $^\circ$ C) :												
	11,5°	30°	58°	11,5°	30°	58°	11,5°	30°	58°	11,5°	30°	58°
$\overleftarrow{k_2}^*$	-19	-23	-55	-12	-24	-71	-11	-23	-70	(-32)	-21	
$\overrightarrow{k_3}^*$	34	47	84	30	41	130	48	(19)	(32)	27	23?	
$\overleftarrow{k_3}^*$	-1,2	-18	-42	-0,5	(-4,4)	-23	-1,1	- 6	-34	-1,9	-13	-56
$\overrightarrow{k_4}^*$	5,9	28	180	19	50	180	30	39	130	19	28	110
$\overrightarrow{k_{F_1}}^*$			22	2,9		10	3,8	3,3?	9,0	3,0	(0,5)	
$\overrightarrow{k_{F_2}}^*$		4,0				31	3,2	3,4?	7,3	2,9	1,6?	21

Die Daten der Tabelle 4.16 zeigen trotz teilweise erheblicher Streuung deutlich die Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten für alle Teilreaktionen.

Auffällig sind die Unterschiede in der Größenordnung, sowohl bei Temperaturerhöhung als auch bei der Abbaureaktion des $MoO_2S_2^{2-}$ - Ions und der Bildung des $MoOS_3^{2-}$ - Ions im Vergleich mit den übrigen Vorgängen. Diese Ergebnisse entsprechen früheren Beobachtungen[11].

Weiterhin ist eine Übereinstimmung bei den nur unvollständig ermittelten Daten für die Folgereaktionen zu erkennen. Die Veränderung bei der MoS_4^{2-} - Bildung (geringere Zunahme der Konzentration) und das Auftreten einer Absorption bei 265/270 nm können demselben Vorgang einer Dimerenbildung zugeschrieben werden.

Dabei fallen die geringen Unterschiede der k_F^* - Werte im Bereich 11,5° C und 30° C auf gegenüber T = 58° C.

Das bestätigt erneut die bereits durch thermodynamische Untersuchungen erhaltene Aussage, daß erst bei höheren Versuchstemperaturen und - konzentrationen die durch Hydrolyse verursachten Folgereaktionen die Bildung der Thioanionen stark beeinflussen.

Bleiben zu stark abweichende Werte bei der Mittelung unberücksichtigt (in Tabelle 4.16 in Klammern gesetzt oder mit ? versehen), so ergeben sich die in Tabelle 4.17 aufgeführten temperaturabhängigen k* - Werte.

Tabelle 4.17

Gemittelte k* - Werte für die auftretenden Teilreaktionen

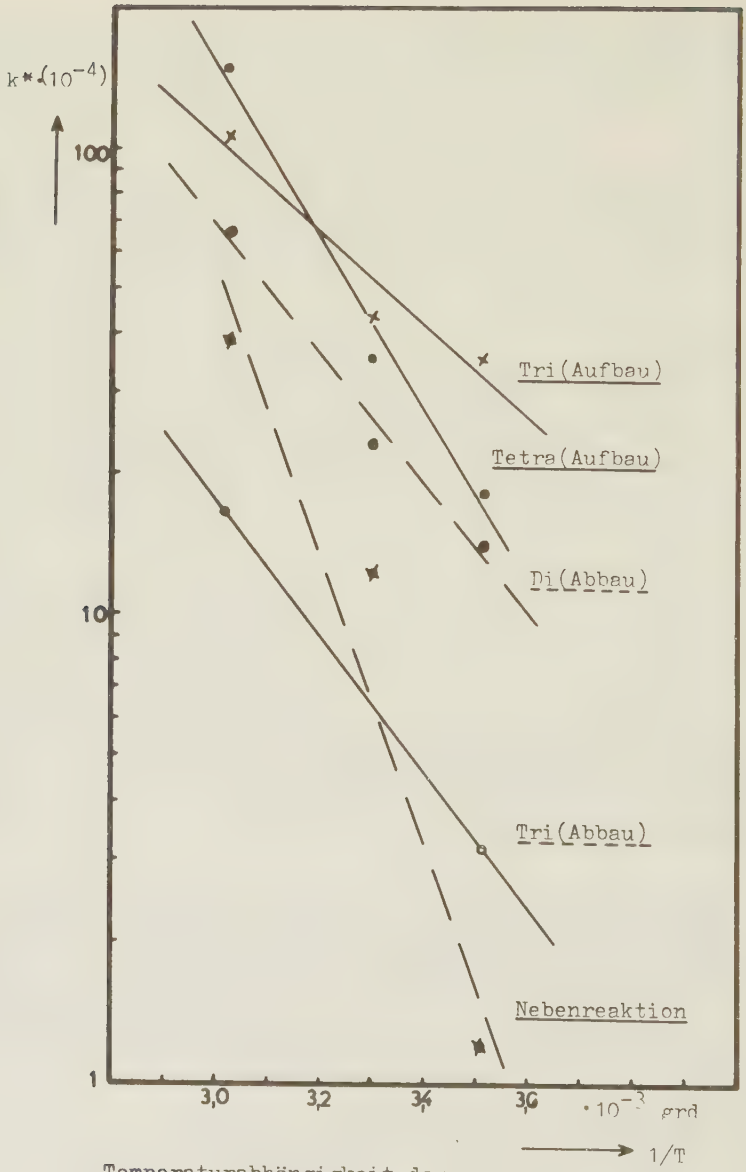
	11,5°C	30°C	58°C	$l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$
$\overleftarrow{k_2^*}$	- 14,0	- 23,0	- 65,0	10^{-4}
$\overrightarrow{k_3^*}$	35,0	44,0	107,0	10^{-4}
$\overleftarrow{k_3^*}$	- 1,2	- 12,3	- 39,0	10^{-4}
$\overrightarrow{k_4^*}$	18,5	36,0	150,0	10^{-4}
$\overrightarrow{k_F^*}$	3,2		16,7	10^{-4}

4.2.2 Bestimmung von Aktivierungsenergien (A_E) für die Teilreaktionen

Aus der Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten können aus der ARRHENIUS - Beziehung nach Gleichung (2.37 b) Aktivierungsenergien auf graphischem Wege ermittelt werden.

In der Abbildung 4.17 sind die Logarithmen der k* - Werte (vgl. Tabelle 4.17) gegen 1/T aufgetragen, wobei für die Abbaureaktionen die Absolutbeträge verwendet werden.

Aus den Steigungen der erhaltenen Geraden lassen sich die Aktivierungsenergien entnehmen.



Temperaturabhängigkeit der
Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Abb. 4.17

Die Aktivierungsenergien haben unter Berücksichtigung des Umrechnungsfaktors für ln und des calorischen Werts der Gaskonstanten R folgende Werte:

Abbaureaktion	von $MoO_2S_2^{2-}$	A_E = - 6,3 kcal/Mol
Bildungsreaktion	von $MoOS_3^{2-}$	A_E = 4,6 kcal/Mol
Abbaureaktion	von $MoOS_3^{2-}$	A_E = -14,0 kcal/Mol
Bildungsreaktion	von MoS_4^{2-}	A_E = 8,4 kcal/Mol
Folgereaktion (Dimerenbildung)		A_E = 6,2 kcal/Mol

Aus diesen Daten folgt, daß besonders das $MoOS_3^{2-}$ - Ion eher geneigt sein sollte, sich in das als stabiler beschriebene $MoO_2S_2^{2-}$-Ion[11] zurückzuverwandeln als weiter zum MoS_4^{2-}-Ion zu reagieren. Nur unter Anwendung einer hohen H_2S-Konzentration ist die vollständige Thioanionenbildung möglich. Dies deckt sich erneut mit den Ergebnissen der thermodynamischen Untersuchungen.

Auf die Angabe von Fehlergrenzen wird verzichtet, da die erhaltenen Werte nur aus wenigen Messungen ermittelt wurden.

Die Meßdauer ist für kinetische Untersuchungen recht groß, im Vergleich zur sehr langsam verlaufenden Gleichgewichtseinstellung ist sie jedoch kurz. Für die Messungen bei der Versuchstemperatur T = 58° C liegt die Versuchszeit im Minutenbereich.

Die erhaltenen k*- und A_E - Werte sind nur als Orientierungsdaten zu werten, bis es gelingt, das System MoO_4^{2-}/H_2S in besser festlegbaren Teilreaktionen zu untersuchen, z.B. wenn direkt von einzelnen Thiosalzen ausgegangen wird. Im besonderen Maße müssen diese Einschränkungen für die noch nicht vollständig erfaßten Hydrolysevorgänge gelten (vgl. Abschnitt 5.3).

Wie in Abschnitt 2.3.3 ausgeführt, ist die Gleichsetzung der Aktivierungsenergie A_E mit der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\neq}$ oftmals nur eine grobe Näherung und unterbleibt daher aus den o.a. Gründen.

4.2.3 Aktivierungsparameter der Reaktion $MoO_2S_2^{2-} \rightleftharpoons MoOS_3^{2-}$

Für das $MoOS_3^{2-}$-Ion kann die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\neq}$ bestimmt werden, da die RG-Konstanten und A_E-Werte der Hin- und Rückreaktion vorliegen.
Unter Verwendung der Aktivierungsenergien erhält man nach Gleichung (2.38) den Mindestbetrag der Aktivierungsenthalpie für den Zwischenzustand

$$\Delta H^{\neq} = 9{,}4 \text{ kcal/Mol}$$

Aus den bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Werten der RG-Konstanten für die Bildungs- und Abbaureaktion des $MoOS_3^{2-}$ - Ions folgen die Gesamtreaktionskonstanten

$$^{284{,}5}K^{\neq} = 29{,}2 \quad \text{und} \quad ^{331}K^{\neq} = 2{,}74$$

Aus diesen Werten läßt sich eine Aktivierungsenthalpie berechnen nach Gleichung (2.26). Man erhält:

$$\Delta H^{\neq} = 13{,}2 \text{ kcal/Mol}$$

Hierbei handelt es sich um die Aktivierungsenthalpie der Rückreaktion, die auch in 1. Näherung zu

$$\Delta H^{\neq} = 14{,}0 \text{ kcal/Mol}$$

aus der Abbildung 4.17 entnommen werden kann und recht gut dem Ansatz

(4.8) $$\Delta H^{\neq} = A_E - RT < A_E$$

entspricht. Aus den erhaltenen Gesamtreaktionskonstanten läßt sich die standardisierte Größe errechnen:

$$^{298}K^{\neq} = 21{,}5$$

Mit den Gleichungen in (2.40) erhält man für die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}$ und die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\neq}$ die Mindestwerte:

$$\Delta G^{\neq} = -1{,}8 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S^{\neq} = 37{,}6 \text{ cal} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

5. Diskussion der Ergebnisse und Untersuchungsmethoden

Die erhaltenen Ergebnisse der thermodynamischen und kinetischen Untersuchungen des Systems MoO_4^{2-}/H_2S in wäßriger Lösung sind unterschiedlich zu bewerten. Dies wurde in den Abschnitten 4.1.3 und 4.1.4 bzw. 4.2.2 und 4.2.3 bereits durch die Angabe bzw. das Fehlen von Fehlergrenzen berücksichtigt.

Während die kinetischen Befunde frühere Untersuchungsergebnisse [2,9,13,14,35-37,43] weitgehend bestätigen, wird durch die thermodynamischen Daten dieser Arbeit eine neuartige und weitergehende Beschreibung des Reaktionssystems ermöglicht.

5.1 Thermodynamik des Systems

Erst die Kenntnis von thermodynamischen Daten erlaubt quantitative Aussagen über Komplexbildungsvorgänge. Ihre Ermittlung ist deshalb von zentraler Bedeutung in der Koordinationschemie [18,19,54,55].

Das System MoO_4^{2-}/H_2S in verdünnter wäßriger Lösung wird in seinen Teil- und Gesamtreaktionen durch die erhaltenen individuellen und Bruttobildungskonstanten beschrieben. Die errechneten Enthalpie- und Entropiewerte (vgl. Abschnitt 4.1.4) führen zu folgenden Aussagen:

Die Reaktionswärme ΔH des Gesamtvorgangs der Thioanionenbildung ist relativ gering, so daß die Geschwindigkeit der Aufbau- und Umwandlungsreaktionen klein sein und eine Gleichgewichtseinstellung aufgrund der geringen ΔH - Werte der Teilschritte nur langsam erfolgen sollten.

Dies wird bestätigt durch die Meßdauer bei den thermodynamischen Untersuchungen und die erhaltenen RG-Konstanten einiger Teilvorgänge (vgl. Abschnitt 4.2.1.1). Erst die Anwendung eines hohen H_2S-Überschusses im Reaktionsgemisch ermöglicht den vollständigen Ablauf der Bildungsvorgänge der $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ - Ionen.

Der negative Wert der freien Reaktionsenthalpie bzw. GIBBS-Energie ΔG bestätigt die Möglichkeit des Ablaufs der angegebenen Reaktionen.
Der Entropiewert ΔS beschreibt die Zunahme der Unordnung im System MoO_4^{2-}/H_2S. Auch bei eingeschränkter Teilchenzahl aufgrund der Ausbildung eines Stufengleichgewichts und des Vorliegens von isosbestischen Punkten[47,53] wird die Anzahl der möglichen Spezies (bei zwei Ausgangsstoffen) mindestens bis auf drei oder vier erhöht.

Nach BJERRUM[15] ist für die Konstanten der stufenweisen Bildung einer Serie mononuklearer Komplexe MA_N eine Abnahme der Zahlenwerte zu erwarten. Diese läßt sich durch die Änderung von sterischen Faktoren, Ligandenaustausch oder COULOMBschen Wechselwirkungen erklären. Treten keine Änderungen der Stereochemie, der Grundzustände oder der Bindungsart für Zentralatom und Liganden während des Reaktionsablaufs auf, so sollten die Werte für $\log K_n/K_{n+1}$ positiv und nahezu gleich sein.

Für eine Reihe von Komplexen mit neutralen und geladenen Liganden wird die folgende Gleichung angegeben[19,56]:

$$\log K_n = \log K_1 - 2\lambda\,(n-1) \quad , \tag{5.1}$$

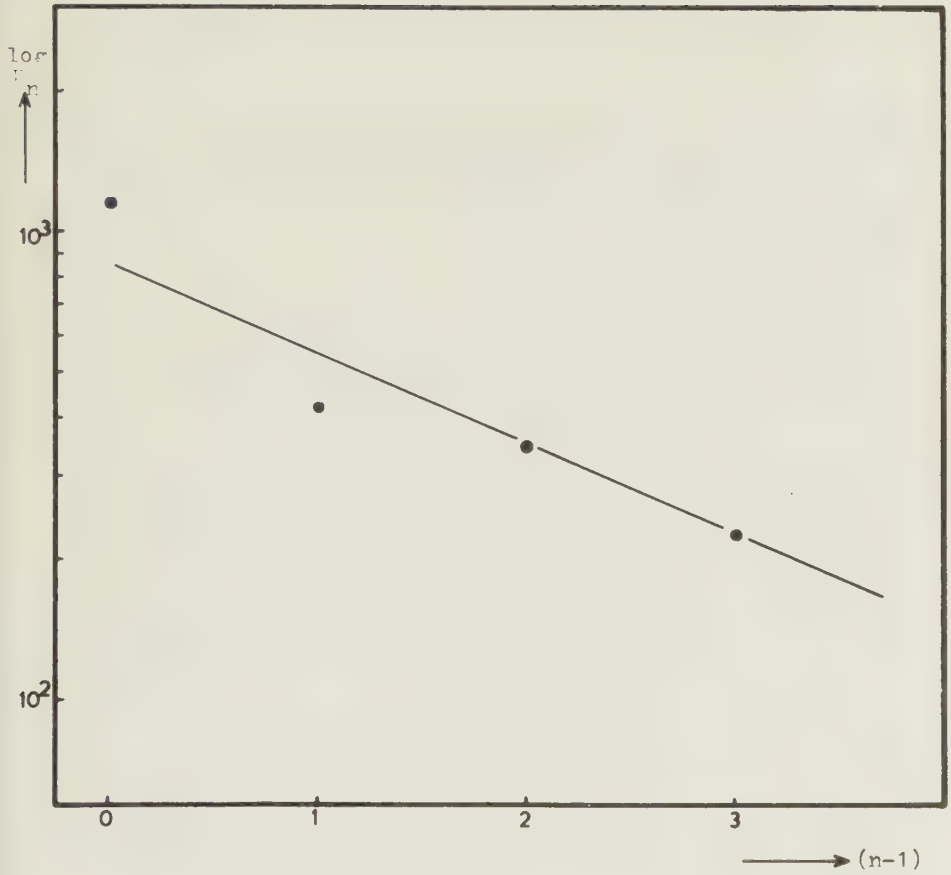
in der λ ein empirischer Faktor für das jeweilige System ist.

In Abbildung 5.1 werden die K-Werte der Stabilitätskonstanten des Systems MoO_4^{2-}/H_2S logarithmisch gegen (n-1) aufgetragen. Es ergibt sich eine lineare Funktion.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der K - Werte, so ist direkt aus den Tabellen 4.7 und 4.11 zu entnehmen, daß

$$d \log K_N / d T$$

ziemlich konstant bleibt.



Log K_n als Funktion von (n-1) für das System MoO_4^{2-}/H_2S

Abb. 5.1

Aus den Gleichungen (2.27) und (2.28) ergibt sich die Beziehung:

$$(5.2) \qquad 2{,}303\ RT\log K_n/K_{n+1} = T(\Delta S_n - \Delta S_{n+1}) - (\Delta H_n - \Delta H_{n+1})$$

Für den Enthalpieterm dieser Gleichung folgt mit den o.a. Bedingungen ein Wert von ungefähr Null.

Dieser Befund gilt allgemein für Komplexbildungsreaktionen mit neutralen Liganden und bestätigt anhand thermodynamischer Daten die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen, d.h. die neutrale H_2S-Molekel fungiert als Reaktionspartner bei der Bildung der Ionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$.

Stabilitätskonstanten lassen sich auch nach einem von PEARSON angegebenen Konzept[57-60] einordnen und qualitativ verstehen. Es fehlt andererseits nicht an Versuchen, die "harten und weichen Säuren und Basen" mit Zahlenwerten zu belegen[61,62].

Im Reaktionsverlauf der Thioanionenbildung stellt die zunehmende Anzahl der S-Atome in den Ionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ eine charakteristische Änderung dar. Die Atomabstände in den Thiospezies nehmen zu und damit auch die Polarisierbarkeit.

Es läßt sich für die abnehmende Härte der LEWIS-Basen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ eine qualitative Reihenfolge angeben:

$$MoO_4^{2-} \gg MoO_3S^{2-} > MoO_2S_2^{2-} > MoOS_3^{2-} > MoS_4^{2-}$$

Genauere Angaben über die Chalkogenoanionen des Molybdäns mittels des HSAB - Konzepts werden durch Vergleich der im Oxo- [40], Thio- und Seleno- System[38] vorliegenden Spezies und ihrer Bildungskonstanten möglich sein.

5.2 Kinetik des Systems

Eine ausführliche Diskussion über Ergebnisse der Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Bildungsreaktionen von Thioanionen ist bei SCHULZE[14] zu finden, die frühere Interpretationen bestätigt[2,9,13,43].

Danach ist die H_2S-Molekel der eigentliche Reaktionspartner der Oxo- und Thioanionen. Diese Aussage folgt aus dem fehlenden Einfluß der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit und der pH-Abhängigkeit der Bildungsvorgänge (vgl. Abschnitt 3.1.3.1).

Da die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Ionenstärke abhängt, kann auf das Vorliegen von nur einer geladenen und einer ungeladenen Spezies in den (Teil-)Reaktionen geschlossen und die Beteiligung der Ionen HS^- bzw. S^{2-} ausgeschlossen werden. Die von SCHULZE[14] angegebene Erklärung, daß zwei negativ geladene Teilchen sich abstoßen und damit die Ausbildung eines reaktionsfähigen Übergangszustands verhindern sollten, ist einleuchtend.

Die pH-Abhängigkeit der Bildungsreaktionen einerseits und die wesentlich verlangsamte Thioanionenentstehung auch im neutralen bis schwach alkalischen Bereich andererseits sind mit einem S_N1 - Mechanismus nicht vereinbar. Dieser müßte über eine Protonenanlagerung an der Molybdän - Sauerstoff - Gruppierung der $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ - Ionen und eine trisubstituierte Zwischenstufe ablaufen, d.h. einen dissoziativen Vorgang darstellen.

Anhand der Absorptionen im Elektronenspektrum der "Zwischenstufe" für die Reaktion

$$MoO_4^{2-} \xrightarrow{H_2S} MoO_3S^{2-}$$

läßt sich eine dem S_N2 - Mechanismus entsprechende Anordnung der Teilchen angeben[14], die einem assoziativen Vorgang entspricht.

Wird die Struktur eines tetraedrischen Molybdäntetraoxoanions (Symmetrie T_d) gestört durch die Lockerung einer Mo - O - Bindung, so ist ein Elektronenspektrum zu erwarten, das immer noch dem MoO_4^{2-} - Ion ähnelt (gestörte T_d-Symmetrie).
Wird dagegen eine Mo - S - Bindung ausgebildet, so sollte ein Elektronenspektrum ähnlich dem des MoO_3S^{2-} - Ions (gestörte C_{3v}-Symmetrie) vorliegen.

Da die Bandenmaxima der "Zwischenstufe" dem letzteren Fall entsprechen, wird eine Struktur vorgeschlagen, die allgemein auch für die aktivierten Komplexe der übrigen Teilreaktionen im System MoO_4^{2-}/H_2S gelten kann:

Ein ähnlich aufgebauter Übergangszustand scheint auch in den Folgereaktionen der höher geschwefelten Thioanionen zu oligomeren Spezies von Bedeutung zu sein (siehe Abschnitt 5.3!).

Von den erhaltenen Aktivierungsparametern für die Bildungsreaktion des $MoOS_3^{2-}$ - Ions wird der $\Delta H^{\neq}$ - Wert in Tabelle 5.1 mit den von HOFMEISTER und GLEMSER[43] sowie MÜLLER et al.[2,9] und SCHULZE[14] ermittelten Daten für andere Thioanionen verglichen.

Tabelle 5.1

Aktivierungsenthalpie einiger Thioanionen

Thioanion	$\Delta H^{\neq}$ kcal · Mol^{-1}	Literatur
$MoO_2S_2^{2-}$	26,5	2, 9, 43
$MoOS_3^{2-}$	9,6	diese Arbeit
MoS_4^{2-}	19,7 15,0	2, 9, 43 14

In den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind die $\Delta H^{\neq}$ - Werte aufgetragen als Funktion der Anionen, um eine Abschätzung für den noch fehlenden Wert des MoO_3S^{2-} - Ions zu ermöglichen.

In Abbildung 5.2 ist der wahrscheinlich methodisch bedingte Unterschied zwischen den früher gemessenen[2,9,43)] und den in neuerer Zeit[14)] ermittelten Werten deutlich erkennbar, doch waren auch andere Ergebnisse[43)] nur teilweise reproduzierbar[2)]. Die sehr starken Schwankungen der älteren Werte sind auf die ausschließlich graphischen Ermittlungen zurückzuführen.

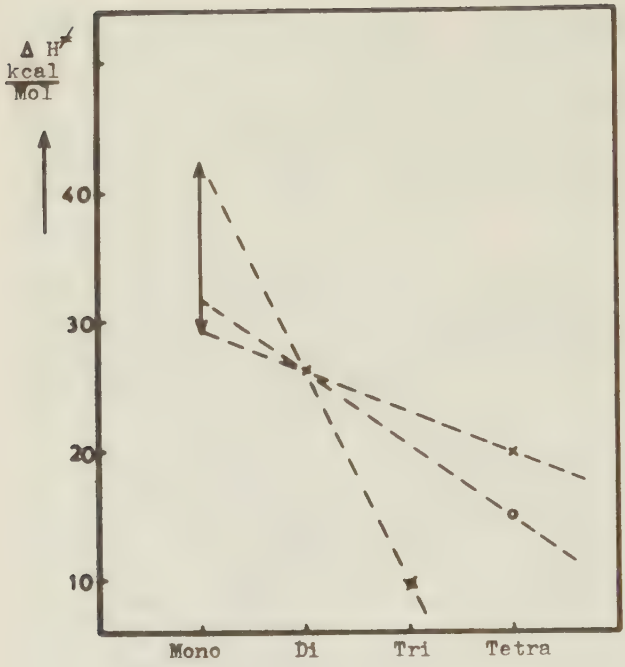
Der noch fehlende $\Delta H^{\neq}$ - Wert für die Bildungsreaktion des MoO_3S^{2-}-Ions kann sehr grob geschätzt werden und sollte bei 30 bis 42 kcal/Mol liegen.

In Abbildung 5.3 erfolgt eine logarithmische Auftragung, die bei stärkerer Berücksichtigung des von SCHULZE[14)] angegebenen Werts für die Reaktion

$$MoOS_3^{2-} \longrightarrow MoS_4^{2-}$$

eine Abschätzung von

$$\Delta H^{\neq} \approx 35 \text{ kcal/Mol}$$ für das MoO_3S^{2-}-Ion zuläßt.



Δ H≠ - Werte der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$

Abb. 5.2

✖: Lit. 2,9,43 ●: Lit. 14 ✖: diese Arbeit

Δ H≠ als logarithmische Funktion der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$

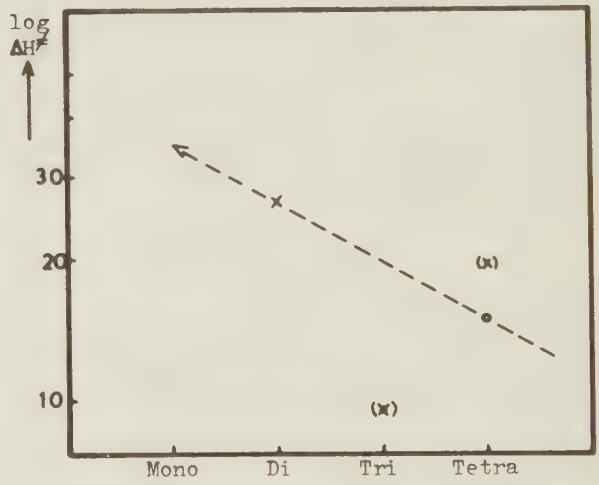


Abb. 5.3

Eine stetige Abnahme der Aktivierungsenthalpie bei der Bildung der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ kann erklärt werden durch die anwachsenden Atomabstände.

Zwischen den aktivierten Komplexen scheinen keine großen Unterschiede zu bestehen, so daß die vorgeschlagene Struktur für die Übergangszustände bestätigt wird.

Hieraus folgt indirekt der Hinweis auf die Gleichartigkeit der Reaktionspartner (jeweils ein geladenes und ein ungeladenes Teilchen) und einen S_N2 - Mechanismus für die Aufbau- und Abbaureaktionen aller Thioanionen.

Weitere kinetische Daten zur vollständigen Beschreibung des Systems MoO_4^{2-}/H_2S sollten sich durch sorgfältige Untersuchung der Teilreaktionen ermitteln lassen, da die Anzahl der möglichen Weiterreaktionen leichter zu begrenzen ist.

Der Nachweis von Zwischenprodukten, z.B. die Ermittlung ihrer Elektronenspektren, bedarf neuer Verfahren[63], von denen die "stopped - flow - Methode" bereits angewendet wurde[14].

5.3 Neuartige Mo -, S - und O - haltige Verbindungen

Während es im stark sauren Bereich (pH 1 - 4) bei Zersetzung der Thioanionen über intermediär gebildete Säuren zur Ausbildung von Spezies der Formel

$$Mo\ O_x\ S_y \qquad \text{mit} \qquad (x + y) = 3$$

kommt[43], entstehen im neutralen Bereich (pH 6 - 8) Hydrolyseprodukte, von denen eine wahrscheinlich dimere Spezies in reproduzierbarer Weise im Elektronenabsorptionsspektrum nachgewiesen wird.

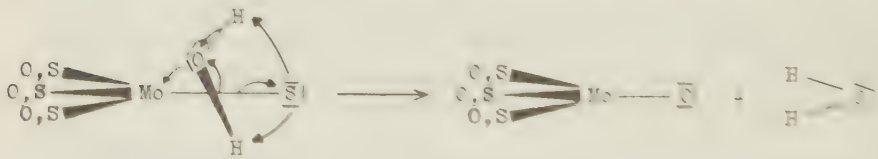
Durch weitere Untersuchungsergebnisse werden Hinweise auf ihre mögliche Zusammensetzung und Struktur erhalten.

5.3.1 Hydrolysevorgänge der höheren Thioanionen
Mögliche Bildungsreaktionen von dimeren Zwischenprodukten

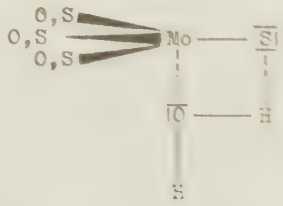
Entsprechend den Bildungsreaktionen der Thioanionen, deren Mechanismus als von erster Ordnung in MoO_4^{2-} und H_2S aus kinetischen Untersuchungen abgeleitet wurde, lassen sich auch die Hydrolysereaktionen dieser Ionen in Abwandlung der von SCHULTZ[4] vorgeschlagenen Weise beschreiben.

Es sind zwei Wege der Wasseranlagerung und des Austausches von Schwefel gegen Sauerstoff denkbar:

a) eine dem S_N2 - Mechanismus ähnelnde Anordnung:



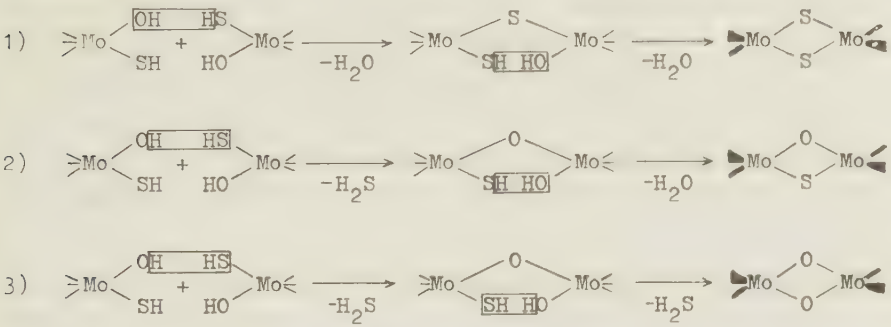
b) ein zyklischer Mechanismus:



Das reaktive Teilchen ist in beiden Fällen das H_2O-Molekel als Ganzes. Die angegebenen Mechanismen sind für das jeweilige Thioanion und H_2O von erster Ordnung.

Der Zwischenzustand sollte die in Abschnitt 5.2 angegebene Struktur besitzen.

Es sind andererseits auch folgende Reaktionen zwischen zwei derartigen Übergangszuständen denkbar, wobei dann dimere Verbindungen entstehen:



Die dimere Spezies mit gemischten Chalkogenbrückenatomen ist am wahrscheinlichsten, doch dürften die Versuchsbedingungen im Reaktionsgemisch von ausschlaggebender Bedeutung sein:

a) Bei hoher H_2S-Konzentration sollten die doppelt schwefelverbrückten Spezies bevorzugt gebildet werden, andererseits ist die Entstehung der notwendigen Zwischenzustände erschwert.

b) Bei niedriger H_2S-Konzentration sollten die doppelt sauerstoffverbrückten Spezies bevorzugt gebildet werden, andererseits sind in diesem Konzentrationsbereich die mononuklearen Thiospezies stabiler.

c) Die Abhängigkeit von den pH-Verhältnissen und der Anzahl der O - bzw. S - Atome in den Metallationen sollte die Richtung des Reaktionsablaufs, die Abspaltung von H_2O bzw. H_2S, bestimmen.

Da Hydrolysereaktionen auch für Übergangszustände der Thioanionen $MoOS_3^{2-}$ oder $MoO_2S_2^{2-}$ denkbar erscheinen, ist mit einer Vielzahl von Spezies zu rechnen, von denen nur wenige thermodynamisch stabil sein dürften. Es werden auch oligomere Spezies mit S-Brücken und möglicherweise zyklischer Natur beschrieben[42].

5.3.2 Hinweise auf die Existenz von dimeren Spezies, wie $Mo_2OS_5^{2-}$ oder $Mo_2OS_6^{2-}$

5.3.2.1 UV - Messungen

Im Verlauf der Gleichgewichtsmessungen wurde in einigen Serien mit höherer Ausgangskonzentration an MoO_4^{2-} und höherer Versuchstemperatur das Elektronenabsorptionsspektrum eines Hydrolyseprodukts der Thioanionen beobachtet (siehe Abbildung 5.11). Es muß sich aufgrund der Reproduzierbarkeit des Vorgangs um eine diskrete Spezies handeln.

Es existiert im UV-Bereich eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei etwa 268 nm und eine deutliche Bandenschulter bei 305 nm, während im sichtbaren Bereich die Absorption ab 700 nm praktisch kontinuierlich zunimmt und nur eine schwach ausgeprägte Bandenschulter bei etwa 450 nm hat.

Die Zuordnung der Absorption bei 265/270 nm und damit die Entscheidung, ob ein Mo-S- oder ein Mo-O-Übergang vorliegt, wird durch die unterhalb von 270 nm auftretende Polysulfid-Bande erschwert, da diese möglicherweise weitere Absorptionen im Bereich niederer Wellenlängen überlagert.

Vergleicht man die erhaltenen Daten mit den UV-Spektren der Thioanionen[6,9], so ist besonders bei den drei Oxothioanionen MoO_3S^{2-}, $MoO_2S_2^{2-}$ und $MoOS_3^{2-}$ die Verschiebung der Absorptionsmaxima, d.h. der jeweils erlaubten Metall-Liganden-Elektronenübergänge ν_1, ν_2 und ν_3, zu höherer Wellenlänge bzw. geringerer Energie mit steigender Anzahl der S-Atome erkennbar.

Die Bandenschulter bei 305 nm könnte entweder dem ν_2 - Übergang (vgl. MoS_4^{2-})[6,9] oder dem ν_3 - Übergang (vgl. $MoOS_3^{2-}$)[6,9] entsprechen. Die Verschiebung zu kleinerer Wellenlänge und die damit verbundene Energieerhöhung deuten auf eine O - verbrückte Spezies hin.

Die Bande bei 265/270 nm läßt sich dagegen als ein zu höherer Wellenlänge verschobener ν_3-Übergang (vgl. MoS_4^{2-})[6,9] auffassen und deutet auf eine S - verbrückte Spezies. Eine solche ist von SAXENA et al.[42] als $Mo_2S_7^{2-}$-Ion formuliert und im pH-Bereich 7,5 bis 8,5 als existent beschrieben worden.

Die Überlegung, die im System Chromat/Dichromat[64,65] die Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höherer Wellenlänge bzw. geringerer Energie erklärt, sollte analog auch für den Vergleich $MoS_4^{2-}/Mo_2S_7^{2-}$ gelten.

Es sind weitere Zuordnungen für die Absorption bei 265/70 nm denkbar. Sie weisen alle auf die Existenz einer dimeren Spezies hin.

Unter den Versuchsbedingungen im System MoO_4^{2-}/H_2S bei pH 6,5 bis 7,5 erscheint die Dimerenbildung mit unterschiedlicher Chalkogenverbrückung eindeutig bevorzugt.
Dafür spricht die verstärkte Bildung bei höheren Versuchstemperaturen, wobei auch eine gegenläufige Hydrolyse am S - Brückenatom zu bedenken ist. Im Peaktionsgemisch liegt eine hohe H_2S-Konzentration vor, die diesen Vorgang behindert.

Dies deckt sich mit Beobachtungen bei der Spektrenauswertung:

Proben, die im Gleichgewicht hauptsächlich $MoOS_3^{2-}$ und nur wenig MoS_4^{2-} enthalten, wandeln sich schneller um und zeigen die charakteristische Absorptionsbande des Hydrolyseprodukts bei 265/70 nm.

Proben mit höherer Ausgangskonzentration an H_2S enthalten im Gleichgewicht MoS_4^{2-} allein oder nur mit wenig $MoOS_3^{2-}$ gemischt. Die Umwandlung erfolgt wesentlich langsamer und kann auf die stark behinderte H_2S-Abspaltung bei der Hydrolyse zurückgeführt werden.

5.3.2.2 Chemische Analyse

Probelösungen, die das durch die UV-Messungen belegte Hydrolyseprodukt enthalten, wandeln sich um unter Abscheidung hellgelber bis brauner Niederschläge (je nach Ausgangskonzentration an Molybdat, Versuchstemperatur und -dauer).

Diese werden als Molybdäntrisulfid unterschiedlichen Wassergehalts beschrieben[41,42]. Bevor die Zersetzung eintritt, liegen klare, gelborange bis rotorange gefärbte Lösungen vor (vgl. Abschnitt 3.1.4.5). Aus diesen läßt sich mit Cäsiumchlorid ein orangefarbener Niederschlag ausfällen, der beim Trocknen in ein orangerotes amorphes Pulver übergeht.
Versuche, ein kristallines Produkt zu erhalten, waren bislang nicht erfolgreich.

Die erhaltene Cs-Verbindung, die in Wasser und CH_3OH relativ schwer löslich ist, zeigt im Elektronenspektrum die gleichen Absorptionen wie das Hydrolyseprodukt (vgl. Abbildung 3.11).

Die chemische Analyse ergab für die aus verschiedenen Probeserien erhaltenen Cs-Verbindungen folgende Zusammensetzung:

Cs	:	40 - 43 %
Mo	:	26 - 27 %
S	:	26 - 30 %

Mit diesen Ergebnissen können nur Verbindungen der mononuklearen Thioanionen sicher ausgeschlossen werden. Eine Entscheidung, welches der denkbaren dimeren Cäsiumsalze

"$Cs_2[Mo_2S_7]$" (Cs: 39,3; Mo: 28,2; S: 32,8),

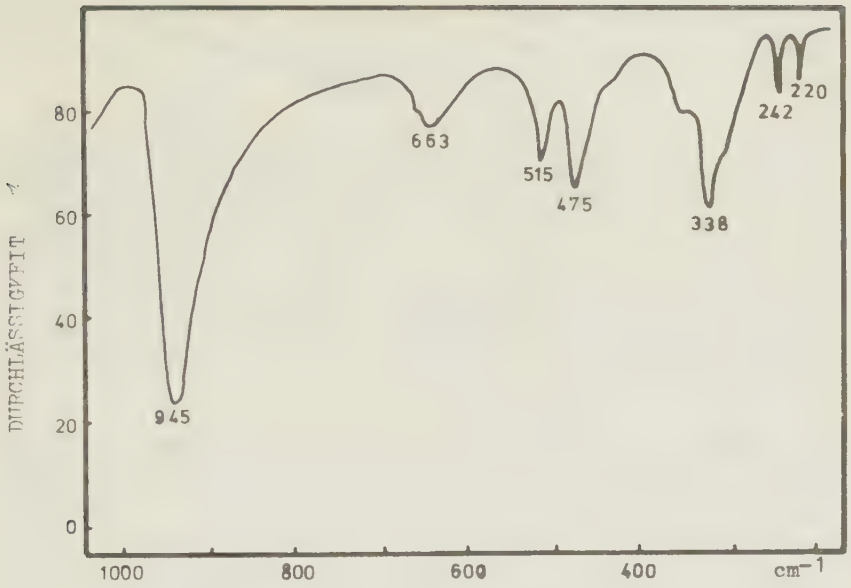
"$Cs_2[Mo_2OS_6]$" (Cs: 40,0; Mo: 28,8; S: 28,8; O: 2,4),

"$Cs_2[Mo_2OS_5]$" (Cs: 42,0; Mo: 30,5; S: 25,2; O: 2,5)

vorliegt, ist nicht möglich und bedarf gezielter Darstellungsmethoden.

5.3.2.3 IR - Messungen

Von der erhaltenen Cäsiumverbindung wurde ein IR-Spektrum gemessen, das in Abbildung 5.4 dargestellt ist und seiner vollständigen theoretischen Zuordnung noch bedarf.



IR - Spektrum der Cs - Verbindung des Folgeprodukts der hydrolytischen Umwandlung der höher geschwefelten Thioanionen ($Cs_2[Mo_2OS_5]$ oder $Cs_2[Mo_2OS_6]$)

Abb. 5.4

Vergleicht man die Abbildung mit den bekannten IR-Spektren der Cäsiumverbindungen der Thioanionen, $Cs_2[MoO_{4-n}S_n]$ [14,50], so zeigt sich trotz einer generellen Übereinstimmung der Bandenlagen der Mo - S - Bindung im Erwartungsbereich der Valenz- (550 - 400 cm^{-1}) und Deformationsschwingungen (350 - 180 cm^{-1}) ein deutlicher Unterschied.

Es existiert eine Bande bei 660-665 cm^{-1}. In diesem Bereich liegen normalerweise Grundschwingungen vor, so daß die auftretende Bande einer Mo-O-Mo Valenzschwingung entsprechen sollte.

Der Erwartungsbereich für ν - Schwingungen von Brücken-Sauerstoffatomen liegt bei 665 - 515 cm^{-1} in Chelatkomplexen[66], in linearen Molekülen dagegen zwischen 890 und 830 cm^{-1}.

Es können im Bereich von 1100 - 600 cm^{-1} auch Deformationsschwingungen des Wassers vorliegen[67,68], doch lassen sich diese aufgrund des geringen Wassergehalts der Probe ausschließen. Da ebenfalls im Bereich unter 650 (bis etwa 400) cm^{-1} keine breiten Banden auftreten, die Torsionsschwingungen von koordinativ gebundenem Wasser zugeordnet werden können[66-68] und aus demselben Grund entfallen, sollte die vorliegende Bande eine Sauerstoffbrücke im Molekül charakterisieren.

Auffällig ist die relative Übereinstimmung des IR-Spektrums von $Cs_2[MoOS_3]$ mit dem des Hydrolyseprodukts, in dem alle Banden zu höherer Anregungsenergie verschoben sind.

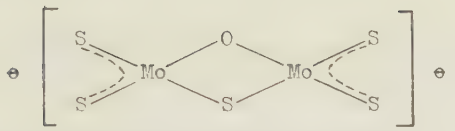
Anhand der Theorie der Molekülschwingungen läßt sich mit dem Schwerpunktssatz hieraus ein erneuter Hinweis auf das Vorliegen einer dimeren Spezies ableiten, deren Struktur sehr ähnlich denjenigen der monomeren Thioanionen des Molybdäns sein sollte.

Experimentelles

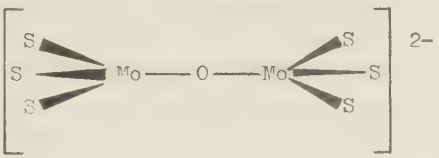
Das IR - Festkörperspektrum wurde im Bereich 4000 - 200 cm^{-1} an einem CsJ - Preßling mit einem Gerät der Fa. PERKIN ELMER (Typ 325) gemessen.

5.3.2.4 Folgerungen und Strukturvorschläge

Die reproduzierbaren Hydrolysereaktionen der höheren mononuklearen Thioanionen können zu einer dimeren Spezies führen, deren mögliche Struktur durch die Daten der UV- und IR-Spektren wahrscheinlich gemacht wird:



Es sind durch die Untersuchungsergebnisse weitere Mo-, S- und O-haltige Hydrolyseprodukte nicht auszuschließen, so beispielsweise eine Spezies der Struktur:



Die angegebenen dimeren Ionen sind als mögliche Zwischenprodukte der Hydrolyse im System MoO_4^{2-}/H_2S zu verstehen.

Sie können wie andere nur schwefelverbrückte oligomere Verbindungen[42] bei der vollständigen hydrolytischen Umwandlung der Thioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ zu Molybdäntrisulfid mit unterschiedlichem Wassergehalt, $MoS_3 \cdot aq$ [41,42], entstehen.

Der vollständige experimentelle Nachweis ihrer Existenz und Zusammensetzung steht noch aus und kann erst durch gezieltere Darstellung von Thiosalzen, ihre spektroskopische Untersuchung und Röntgenstrukturanalyse erbracht werden.

Ausschließlich S - verbrückte Oligomere sollten auch in nichtwäßrigen Lösungsmitteln darstellbar sein.

5.4 Bedeutung des Systems

Das System MoO_4^{2-}/H_2S und die Thiomolybdate haben eine gewisse Bedeutung in der analytischen und technischen Chemie erlangt[9].

Auf die photometrische Bestimmung von Molybdän mittels des MoS_4^{2-}-Ions[51] wurde bereits hingewiesen.

Die genaue Kenntnis von thermodynamischen und kinetischen Daten der Chalkogenometallate sollte die Aufstellung von Beziehungen ermöglichen, um besonders die Reaktionen von gemischten Thio-seleno-Spezies besser verstehen zu können.

Von Interesse sollten auch Gleichgewichtsmessungen an Übergangsmetallkomplexen sein, die Thioanionen als zweizähnige Liganden[9,69-72] enthalten.

Das System MoO_4^{2-}/H_2S erscheint als Vergleichsstandard gut geeignet, doch ist dazu die Datenermittelung aus graphischen Methoden durch solche mit automatischen Rechenverfahren zu ersetzen.

Dabei kann neben der "Least - Squares - Calculation"[73-77] ein von RAMETTE[78] erstelltes Computer - Programm[79] verwendet werden, das bereits erste Ergebnisse erbrachte[80].

6. Zusammenfassung

Das System MoO_4^{2-}/H_2S in verdünnter wäßriger Lösung wurde spektrophotometrisch untersucht.

Aus Gleichgewichtsmessungen wurden mittels des BJERRUM-Verfahrens die individuellen Bildungskonstanten $K_1,..,K_4$ der in einem Stufengleichgewicht vorliegenden mononuklearen Oxothioanionen $MoO_{4-n}S_n^{2-}$ graphisch ermittelt und die Bildungskurven des Systems für 10^{-3}- und 10^{-4}-molare Lösungen angegeben.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Bruttobildungskonstanten $ß_4$ konnten die systembezogenen thermodynamischen Daten berechnet werden.

Aus kinetischen Messungen wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k* einiger Bildungs- und Abbaureaktionen der Thioanionen bestimmt.

Für die Reaktion

$$MoO_2S_2^{2-} \xrightleftharpoons{H_2S} MoOS_3^{2-}$$

konnten die Aktivierungsparameter berechnet werden.

Aus den thermodynamischen Ergebnissen ließen sich Aussagen kinetischer Untersuchungen, insbesondere über Reaktionsordnung und Art der Reaktionspartner bestätigen.

Aus den UV- und IR - Spektren eines Hydrolyseprodukts der mononuklearen Spezies wurde auf die Existenz Mo-, S- und O-haltiger dimerer Anionen im System MoO_4^{2-}/H_2S geschlossen.

7. Literatur

1) A. MÜLLER und E.DIEMANN
Z. Naturforsch. 23 b (1968), 1607

2) A. MÜLLER, O. GLEMSER, E. DIEMANN und H. HOFMEISTER
Z. anorg. allg. Chem. 371 (1969), 74
(siehe auch: H. HOFMEISTER; Dissertation, Göttingen 1960)

3) P.J. AYMONINO, A.C. RANADE und A. MÜLLER
Z. anorg. allg. Chem. 371 (1969), 295

4) E. DIEMANN und A. MÜLLER
Spectrochim. Acta 26 A (1970), 215

5) A.C. RANADE, A. MÜLLER und E. DIEMANN
Z. anorg. allg. Chem. 373 (1970), 258

6) A. MÜLLER
Chimia 24 (1970), 346

7) K.-D. JOHST; Diplomarbeit, Göttingen 1971

8) W. RITTNER, K.-D. JOHST
Z. anorg. allg. Chem. (in Vorbereitung)

9) A. MÜLLER und E. DIEMANN
Coord. Chem. Rev. 10 (1973), 79

10) A. MÜLLER, B. KREBS und E. DIEMANN
Z. anorg. allg. Chem. 353 (1967), 259

11) P.J. AYMONINO, A.C. RANADE, E. DIEMANN und A. MÜLLER
Z. anorg. allg. Chem. 371 (1969), 300

12) K.B. YATSIMIRSKII und L.A. ZAKHAROVA
Russ. J. Inorg. Chem. 10 (1965), 1124

13) A.C. RANADE und A. MÜLLER
Kinetics of the reaction between trithiomolybdate and hydrogen sulfide solution (unveröffentlicht)

14) H. SCHULZE; Dissertation, Dortmund 1972

15) J. BJERRUM
Metal ammine formation in aqueous solution
(Theory of the reversible step reactions)
Haase and Son, Kopenhagen, 2. Aufl. 1957

16) H.L. SCHLÄFER
Komplexbildung in Lösung
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961

17) F.J.C. ROSSOTTI und H. ROSSOTTI
The determination of stability constants
McGraw-Hill Book Company, Inc. New York-Toronto-London 1961

18) A.A. FROST und R.G. PEARSON
Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1964

19) F.C.J. ROSSOTTI
The thermodynamics of metal ion complex formation in solution. 1. Kapitel in:
J. LEWIS and R.G. WILKENS
Modern coordination chemistry
Interscience Publ. Inc. , New York-London, 1960

20) L.G. SILLÉN
J. Inorg. Nucl. Chem. 8 (1958), 176

21) J. BJERRUM und E.J. NIELSEN
Acta Chem. Scand. 2 (1948), 297

22) J. BJERRUM
Chem. Rev. 46 (1950), 381

23) J. BJERRUM und K.G. POULSEN
Nature 169 (1952), 463

24) J. BJERRUM und CHR.K. JØRGENSEN
Acta Chem. Scand. 7 (1953), 951

25) J. BJERRUM, C.J. BALLHAUSEN und CHR.K. JØRGENSEN
Acta Chem. Scand. 8 (1954), 1275

26) W. RITTNER; Dissertation, Göttingen 1965

27) W. RITTNER, A. GULKO und G. SCHMUCKLER
Talanta A (1970), 803

28) H.M. IRVING und H.S. ROSSOTTI
J. Chem. Soc. (London) 1953, 3397

29) B. SEN
Anal. Chim. Acta 27 (1962), 515

30) J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH und L.G. SILLÉN
Stability constants of metal-ion complexes.
Part I (Organic ligands);
Part II(Inorganic ligands and solubility products)
Chem. Soc. London, Burlington House 1957 and 1958
mit den Nachträgen:
Special Publication No. 17 (1964)
Special Publication No. 25 (1971)

31) G. RICHTER
Stoffwechselphysiologie der Pflanzen
Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Aufl. 1971, S. 7 ff.

32) K.G. DENBIGH und J.C.R. TURNER
Einführung in die chemische Reaktionstechnik
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1973

33) K.J. LAIDLER
Reaktionskinetik
Bd. I Homogene Gasreaktionen (1970)
Bd. II Reaktionen in Lösung (1973)
B.I. Hochschultaschenbücher 290/290 a
Bibliographisches Institut Mannheim

34) W. JOST und J. TROE
Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 18. Aufl. 1973

35) J.C. BERNARD und G. TRIDOT
Bull. Soc. Chim. France 1961, 810

36) J.C. BERNARD und G. TRIDOT
Bull. Soc. Chim. France 1961, 813

37) J.C. BERNARD und G. TRIDOT
Bull. Soc. Chim. France 1961, 818

38) A. NEUMANN; Diplomarbeit, Göttingen 1974

39) H. GAMSJÄGER und P. SCHINDLER
Helv. Chim. Acta 52 (1969), 1395

40) B. SCHÖNFELD; Dissertation, Göttingen 1973

41) H. REMY
Lehrbuch der Anorganischen Chemie
Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig KG
Bd. I 11. Auflage,Leipzig,1960 , S. 860 und 884
Bd. II 12/13. Auflage,Leipzig,1973 , S. 219 ff

42) R.S. SAXENA, M.C. JAIN und M.L. MITTAL
Aust. J. Chem. 21 (1968), 91

43) H. HOFMEISTER und O. GLEMSER
Angew. Chem. 72 (1960), 584
(siehe auch H. HOFMEISTER; Dissertation, Göttingen 1960)

44) K.B. YATSIMIRSKII und L.A. ZAKHAROVA
Russ. J. Inorg. Chem. 8 (1963), 48

45) A. MÜLLER, W. RITTNER und G. NAGARAJAN
Z. Phys. Chem. 54 (1967), 229

46) A. MÜLLER, B. KREBS, W. RITTNER und M. STOCKBURGER
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 71 (1967), 182

47) O. KLING und H.L. SCHLÄFER
Z. Elektrochem. 65 (1961), 142

48) W. RITTNER
Erneute Bestimmung der Extinktionskoeffizienten
des MoS_4^{2-} - Ions
(unveröffentlicht)

49) E. DIEMANN und A. MÜLLER
Chem. Phys. Letters 9 (1971), 369

50) N. WEINSTOCK; Dissertation, Dortmund 1973

51) E. DIEMANN und A. MÜLLER
Z. Anal. Chem. 257 (1971), 116

52) I.G. McWILLIAM und H.C. BOLTON
Analyt. Chem. 43 (1971), 883

53) H.L. SCHLÄFER und O. KLING
Angew. Chem. 68 (1956), 667

54) ST. AHRLAND
Coord. Chem. Rev. 8 (1972), 22

55) A. VACCA, A. SABATINI und M.A. GRISTINA
Coord. Chem. Rev. 8 (1972), 46

56) C.L. van PANTHALEON van ECK
Re. Trav. Chim. Pays-Bas 72 (1953), 529

57) R.G. PEARSON
J. Am. Chem. Soc. 85 (1963), 3533

58) R.G. PEARSON
Science 151 (1966), 172

59) R.G. PEARSON
J. Chem. Educ. 45 (1968), 581

60) H. WERNER
Chemie in unserer Zeit 1 (1967), 135

61) R.J.P. WILLIAMS und J.D. HALE
Structure and Bonding 1 (1966), 249

62) ST. AHRLAND
Structure and Bonding 5 (1968), 118

63) A. McAULEY und J. HILL
Quart. Rev. 23 (1969), 18

64) G.L. ROYER, H.C. LAWRENCE, S.P. KODAMA und C.W. WARREN
Analyt. Chem. 27 (1955), 505

65) J.W. MILES und D.T. ENGLIS
Analyt. Chem. 27 (1955), 1996

66) D.M. ADAMS
Metal-ligand and related vibrations
Arnold Ltd. London, 1967

67) H. SIEBERT
Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1966

68) K. NAKAMOTO
Infrared spectra of inorganic and coordination compounds
Wiley Interscience, New York, 2. Aufl. 1970

69) A. MÜLLER und E. DIEMANN
Chem. Commun. 1971, 65

70) A. MÜLLER, E. AHLBORN und H.-H. HEINSEN
Z. anorg. allg. Chem. 386 (1971), 102

71) A. MÜLLER, E. DIEMANN und H.-H. HEINSEN
Chem Ber. 104 (1971), 975

72) A. MÜLLER und H.-H. HEINSEN
Chem. Ber. 105 (1972), 1730

73) J.C. SULLIVAN, J. RYDBERG und W.F. MILLER
Acta Chem. Scand. 13 (1959), 2023

74) J. RYDBERG
Acta Chem. Scand. 15 (1961), 1723

75) L.G. SILLÉN
Acta Chem. Scand. 16 (1962), 159

76) N. INGRI und L.G. SILLÉN
Acta Chem. Scand. 16 (1962), 173

77) L.G. SILLÉN
Acta Chem. Scand. 18 (1964), 1085

78) R.W. RAMETTE
J. Chem. Educ. 44 (1967), 647

79) Wir danken Herrn Dr. R.W. RAMETTE für die Überlassung des PHODEC Computerprogramms.

80) W. RITTNER, K.-D. JOHST, D. LOMMERZHEIM und R.W. RAMETTE
Auswertung von Gleichgewichtsuntersuchungen am System MoO_4^{2-}/H_2S in verdünnter wäßriger Lösung mittels des PHODEC Computerprogramms
(in Vorbereitung)

LEBENSLAUF

Ich, Klaus-Dietrich Johst, wurde am 17.1.1944 in Brandenburg/Havel geboren als Sohn des Bankdirektors Willy A. Johst und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Rieck.
Aufgrund der Nachkriegsereignisse kamen meine Eltern nach Oldenburg/Holstein. Dort wurde ich im April 1950 eingeschult. Ende 1950 zogen wir nach Berlin zurück. Ich besuchte die Dreilinden-Schule in Berlin-Wannsee und die 10. Grundschule in Berlin-Tiergarten. 1956 kam ich auf die Heinrich von Kleist-Schule (OWZ) in Berlin-Tiergarten und 1957 auf die Goethe-Schule (OWZ) in Berlin-Lichterfelde. Dort legte ich 1963 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1963 schrieb ich mich an der Technischen Universität Berlin in der Fakultät Allgemeine Ingenieurwissenschaften in dem Fach Chemie ein. Ich legte im Sommersemester 1967 die Vordiplomprüfung ab.
Danach arbeitete ich $2^{1/2}$ Jahre als studentische Hilfskraft bei Frau Professor Dr. Ruth Eicke im Fach Botanik an der TU-Berlin und war gleichzeitig mit selbständigen elektronenmikroskopischen Untersuchungen im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem beauftragt.
Nach meiner Heirat mit der Mathematik-Studentin Helga Stein und nach meinem Umzug nach Göttingen nahm ich im Sommersemester 1969 an der Georg-August-Universität das Studium der Chemie wieder auf. Ich arbeitete vom Sommersemester 1970 an im Anorganisch-Chemischen Institut bei Herrn Institutsdirektor Professor Dr.O. Glemser unter Anleitung von Herrn Dr. W. Rittner an meiner Diplomarbeit und legte die Diplomprüfung Ende Oktober 1971 ab.
Vom Wintersemester 1970/71 an war ich als studentischer Tutor, im Wintersemester 1971/72 als akademischer Tutor am Anorganisch-Chemischen Institut tätig.
Anfang 1972 begann ich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit bei Herrn Professor Dr.O. Glemser unter Anleitung von Herrn Dr.W.Rittner.

Im Sommersemester 1972 wurde ich als wissenschaftliche Hilfskraft mit der Vorbereitung der Vorlesung "Allgemeine und anorganische Chemie" von Herrn Professor Dr.O. Glemser beauftragt.
Seit dem Wintersemester 1972/73 erhielt ich ein Doktorandenstipendium nach dem Graduiertenförderungsgesetz.

Meine akademischen Lehrer waren:

An der Technischen Universität Berlin :

Prof. Asmus, Dr. Blasius, Prof. Boersch, Prof. Bohlmann, Frau Prof. Eicke, Prof. Gobrecht, Prof. Gottschalk, Dr. Jaenicke, Prof. Kerber, Prof. Kölbel, Dr. Krischke, Prof. Melchior, Prof. Nerdel, Prof. Plieth, Prof. Reuter, Frau Prof. Sarry, Prof. Schenk(+), Prof. Schmieder, Prof. Strunz, Prof. Überreiter, Dr. Wasmund, Prof. Witt, Prof. Zurmühl(+),

an der Georg-August-Universität,Göttingen:

Prof. Bingel, Prof. Boldt, Prof. Glemser, Prof. Hauffe, Prof. Heberer, Dr. Homann, Prof. Jost, Dr. Kutzelnigg, Prof. Lüttke, Dr.A.Müller, Dr. Nölting, Prof. Piepho, Prof. Pirson, Dr. Roesky, Dr. Rittner, Prof. Schöllkopf, Prof. Wagner, Prof. Ziegler.